

УДК 548.4

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ В ЛЕГИРОВАННОМ ЖЕЛЕЗОМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

© 2019 г. С. С. Балабанов¹, Е. М. Гаврищук¹, А. А. Гладиллин², В. Б. Иконников¹, Н. Н. Ильичев², В. П. Калинушкин², С. А. Миронов², *, Д. В. Савин¹, М. И. Студеникин², Н. А. Тимофеева¹, О. В. Уваров², В. А. Чапнин²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых, Россия, 603951 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

*e-mail: sa.mironov@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 20.07.2018 г.

После доработки 14.12.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

Методами двухфотонной конфокальной микроскопии и сканирующей Фурье-спектроскопии с ИК-микроскопом исследовано пространственное распределение примесно-дефектных центров в легированном железом CVD-ZnSe. Показано, что в результате легирования железом в CVD-ZnSe образуются области размерами в сотни мкм, расположенные параллельно плоскости легирования, с различными люминесцентными характеристиками. Установлена связь характеристик этих областей с концентрацией оптически активного железа. Полученные результаты трактуются на базе модели, предполагающей совместную диффузию железа и двух типов примесно-дефектных центров. Отмечается необходимость учета полученных в работе данных при интерпретации результатов исследования фотолюминесценции легированных с помощью термодиффузии полупроводников.

Ключевые слова: двухфотонная конфокальная микроскопия, ZnSe:Fe, дефекты

DOI: 10.1134/S0002337X19050014

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ZnSe, легированные ионами Fe²⁺, являются перспективным материалом для создания компактных твердотельных лазерных систем, функционирующих в среднем ИК-диапазоне (4–5 мкм). Генерационные характеристики этих материалов в последнее время удалось значительно улучшить [1–5]. Для дальнейшего продвижения в этом направлении необходимо совершенствование технологии получения лазерных элементов высокого качества – с высокой структурной однородностью и минимальным содержанием дефектов. Основные характеристики этих сред (оптическое пропускание, поглощение, люминесценция, структурная однородность) зависят не только от природы и концентрации легирующего компонента, но в значительной степени от собственных или примесных дефектов материала. Следовательно, необходимо исследование природы и состава таких несовершенств, а также влияния на них условий выращивания кристаллов и процедуры введения в матрицу легирующих ионов. Кроме того, легирование кристаллов ZnSe железом с помощью высокотемпературной диффузии приво-

дит к неоднородности характеристик этого материала. Поэтому необходимо исследование их пространственного распределения в используемых образцах.

В работах [6, 7] представлены результаты первых экспериментов по исследованию пространственного распределения люминесцентных характеристик в диапазоне 0.45–0.72 мкм в легированных железом монокристаллическом и CVD-ZnSe. Показано, в частности, что в этих материалах образуются области с различными люминесцентными характеристиками размерами в сотни мкм, связанные с концентрацией ионов железа.

Данная работа является продолжением этих экспериментов. Ее целью является детальное исследование с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии и сканирующей Фурье-спектроскопии пространственного распределения люминесцентных характеристик CVD-ZnSe, легированного в различных режимах железом, и связи наблюдаемых крупномасштабных неоднородностей с концентрационным профилем оптически активного железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были отобраны оптические элементы $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, процедуры легирования которых существенно отличались. В качестве материала основы был использован селенид цинка, синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). В первом случае (образец 1) применялся традиционный способ легирования путем твердотельной диффузии примеси через внешние поверхности образца ZnSe . Первоначальная заготовка имела форму цилиндра с диаметром 58 и толщиной 4 мм. Источником допанта служила металлическая пленка железа (~ 1 мкм), осажденная на обе предварительно очищенные поверхности образца путем электронно-лучевого испарения. Высокотемпературный отжиг осуществлялся в условиях горячего изостатического прессования (HIP) при $P = 110$ МПа, $t = 1270^\circ\text{C}$, $\tau = 73$ ч. На активных элементах $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, полученных таким способом, достигнуты высокие лазерные характеристики [2, 3]. Из этого оптического элемента был вырезан образец в форме параллелепипеда с размерами $12 \times 3.2 \times 3$ мм. Поверхности образца полировались механически.

Во втором случае (образец 2) применяли метод твердофазного диффузионного сращивания (SSDB) [8]. Для этого использовались две заготовки CVD- ZnSe диаметром 19.5 и толщиной 2 мм с пленкой железа на одной стороне. Легирование проводили в газостате при $t = 1300^\circ\text{C}$ в течение 60 ч. Затем образцы полировали, промывали, сажали на оптический контакт поверхностями, с которых шло легирование, и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Сращивание проводили при нагрузке 2000 Н, приложенной при максимальной температуре 1000°C . Скорость повышения температуры до 1000°C составляла $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка 60 мин, охлаждение $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 600°C . Из этого поликристалла перпендикулярно плоскости сращивания были вырезаны пластины толщиной 3 мм, которые в дальнейшем механически шлифовались с обеих сторон. Для получения оптического качества поверхности и плоскостности срезы полировались в автоматическом режиме на установке Leica EM TXP. Окончательная толщина поперечных срезов составляла 2 мм.

Таким образом, для исследований в данной работе были использованы оптические элементы $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с разной геометрией легирования. Определение профиля распределения концентрации активных ионов Fe^{2+} вдоль направления диффузионного потока было основано на регистрации спектров поглощения образцов $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ при прохождении излучения в направлении, перпендикулярном направлению диффузии. Образцы имели вид параллелепипедов, противоположные стороны которых были отполированы.

Спектры образцов регистрировались с помощью ИК-микроскопа HYPERION 2000 в комплексе с ИК-Фурье-спектрометром Tenzor-27 (Bruker) в режиме пропускания с использованием объектива 15-кратного увеличения, с пространственным разрешением 50 мкм и спектральным разрешением 4 см^{-1} . С помощью диафрагмы из излучения, выходящего из интерферометра, формировался пучок квадратного сечения размером 50×50 мкм. По величине поглощения линии Fe^{2+} на длине волны 2.8 мкм оценивалась концентрация ионов железа.

Для получения распределения железа по объему в направлении диффузии образец автоматически перемещался относительно объектива с шагом 50 мкм. Подробное описание ИК-спектроскопической методики определения профилей распределения примесей в халькогенидах цинка представлено в [9].

Двухфотонная конфокальная микроскопия применялась для регистрации пространственного распределения люминесцентных характеристик исследуемых образцов. В данной работе использовался конфокальный микроскоп фирмы Carl Zeiss LSM 710 NLO. Двухфотонное возбуждение осуществлялось лазером с перестраиваемой длиной волны в диапазоне 0.71–1.05 мкм (использовалось излучение с длиной волны 0.8 мкм). Длительность импульса составляла 150 фс, частота – 80 МГц, максимальная средняя мощность 0.1–1 Вт варьировалась в зависимости от условий детектирования и оптимизировалась для получения контрастного изображения люминесценции образца. Спектры люминесценции регистрировались в диапазоне 440–725 нм со спектральным разрешением 10 нм. Эти параметры хорошо подходят для исследования кристаллического ZnSe , ширина запрещенной зоны которого составляет при комнатной температуре ≈ 2.7 эВ. Таким образом, на этом приборе возможны эффективная реализация двухфотонного возбуждения и регистрация краевой и части дефектно-примесной люминесценции (в диапазоне 460–715 нм).

Использовалась стандартная схема эксперимента – излучение возбуждающего лазера фокусировалось в определенную область кристалла и проводилось сканирование по плоскости. При этом регистрировалась люминесценция области, в которой происходит генерация носителей, с разложением по спектру. В результате получался набор “плоских” карт люминесценции с определенной длиной волны области кристалла, имеющей форму, близкую к прямоугольному параллелепипеду с квадратным основанием со стороной ≈ 1 мм и высотой несколько микрометров. Затем проводилась перефокусировка излучения лазера на другую глубину. Таким образом получали набор плоских карт на разных расстояниях от по-

верхности, формирующих “объемную” карту люминесценции. Подробно эта методика описана в [6, 7, 10]. Необходимо отметить, что нужно учитывать ослабление интенсивности люминесценции и мощности накачки за счет поглощения кристаллом. В данной работе снималось поглощение образцов в диапазоне 0.4–1.0 мкм. Однако большие значения коэффициента поглощения (сотни и тысячи см^{-1}) и сильная зависимость его от длины волны в области спектра 0.46–0.5 мкм и от степени легирования в области спектра 0.5–1 мкм затрудняют использование этих данных для точного учета ослабления интенсивности люминесценции. Для решения этой задачи в случае образца 1 использованы результаты измерения люминесценции при возбуждении носителей с двух перпендикулярных плоскостей кристалла: со стороны поверхности, с которой велось легирование, и со стороны, перпендикулярной этой поверхности (в дальнейшем “скола”). В этих измерениях концентрация железа изменялась вдоль поверхности скола. Такая схема экспериментов позволяла исключить влияние поглощения люминесценции и излучения накачки материалом матрицы на результаты. Регистрируя на одной глубине “плоскую” карту при возбуждении носителей со стороны скола, имеем зависимость распределения интенсивности люминесценции от расстояния от поверхности легирования, на которую не влияют указанные выше факторы. Аналогично можно получить зависимость интенсивности люминесценции от расстояния от поверхности скола, снимая “плоскую” карту при возбуждении носителей со стороны поверхности, с которой велось легирование. Эта техника позволила получить новые интересные результаты по распределению центров люминесценции в легированном железом селениде цинка.

В случае образца 2 не было необходимости прибегать к таким экспериментам. Основные измерения проводились на “плоских” картах, снятых при возбуждении носителей с поверхности, перпендикулярной плоскости, с которой велось легирование. В этом случае все исследуемые области находятся на одном расстоянии от поверхности.

Имеющееся экспериментальное оборудование позволяло регистрировать и обрабатывать трехмерные картины распределения краевой и дефектно-примесной люминесценции исходных и легированных железом кристаллов ZnSe на глубину до 3 мм с пространственным разрешением порядка нескольких микрометров. Время снятия одной объемной “карты” на глубину 1 мм с шагом 25 мкм и размером “плоской” карты 1×1 мм составляло примерно 5 мин. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные спектры люминесценции образца 1 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$. В них можно выделить следующие группы полос.

Интенсивная полоса излучения в диапазоне 460–480 нм – в дальнейшем “синяя” полоса, вероятно, обусловленная связанными на различных примесях и дефектах экситонами [6, 11].

Широкая полоса от 500 нм с максимумом в районе 500–530 нм и слабым по интенсивности пологим спадом до ~640 нм – в дальнейшем “зеленая” полоса. Форма этой полосы немного меняется в разных областях исследуемых кристаллов. В частности, наблюдается сдвиг максимума интенсивности люминесценции в зависимости от исследуемой части кристалла. Эта полоса, скорее всего, связана с люминесценцией примесно-дефектных комплексов. В [6] отмечалось, что это могут быть комплексы собственных точечных дефектов (Zn_i , V_{Zn}) с кислородом и другими фоновыми примесями.

Слабые по интенсивности полосы в области 640–720 нм. Их можно разделить на две группы: широкая полоса от 600 до, возможно, 720 нм – в дальнейшем “красная” полоса, и линия в районе 725 нм – в дальнейшем “красные” линии.

Аналогичные спектры наблюдались ранее при исследовании CVD-ZnSe и монокристаллов ZnSe [6, 7]. Как и в этих материалах, интенсивности люминесценции этих полос и линий сильно варьируются в различных областях исследуемых в данной работе образцов. Видно, что “зеленая” полоса и “красные” линии частично перекрываются. Разделить их удастся в результате исследования пространственного распределения интенсивности люминесценций этих линий в объеме кристаллов. Пространственное распределение интенсивности этих полос в исследуемых образцах носит сложный характер. На рис. 2 приведена “плоская” карта люминесценции образца 1 со скола на длине волны 715 нм, снятая на расстоянии 60 мкм от поверхности скола кристалла, сделанного перпендикулярно поверхности легирования. Из выделенного на “плоской” карте прямоугольника получены зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 540, 608, 628 и 715 нм. Эти результаты типичны для всех образцов, полученных таким способом. Также на рис. 2 приведена зависимость концентрации двухвалентного железа, определенная по поглощению в ИК-диапазоне. Можно выделить следующие характерные области: I – с концентрацией железа больше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$; II – с концентрацией железа меньше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Область II характеризуется относительно постоянной интенсивностью люминесценции всех линий. В спектрах этой области доминируют “синяя” и “зеленая” полосы. Спектры для этой зоны приведены на рис. 1, кривые 1.2.

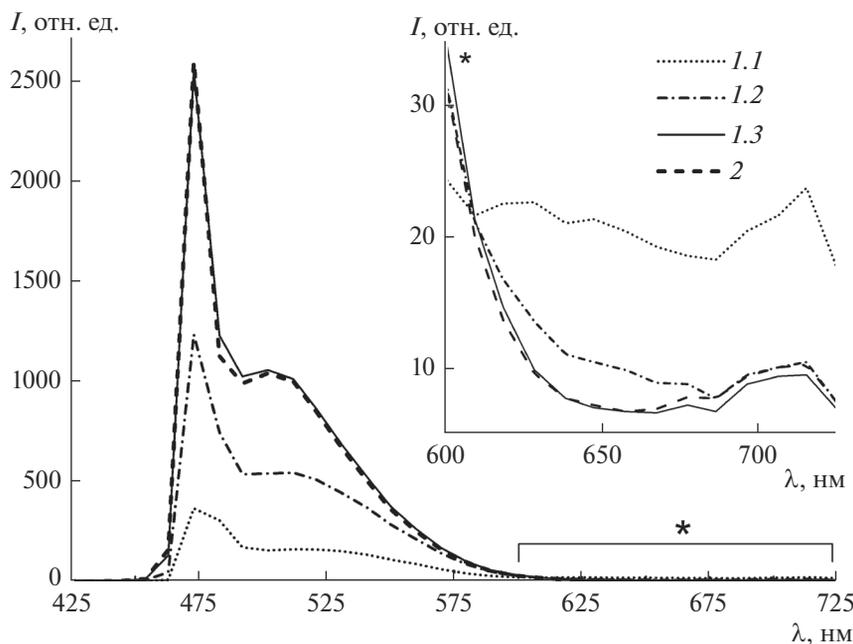


Рис. 1. Спектры люминесценции “зеленой” и “синей” полос в областях 1.1, 1.2, 1.3 и 2 в кристалле 1; на вставке — спектры люминесценции “красных” линий в указанных областях.

“Красная” полоса не наблюдается, регистрируется слабая “красная” линия. Максимум интенсивности “зеленой” полосы находится в районе 500 нм.

Область I можно разделить на 3 отдельные зоны.

Зона 1.1 с концентрацией железа больше $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ шириной 400 мкм, в которой идет нарастание интенсивности люминесценции всех линий, причем интенсивность люминесценции “красных” линий выходит на максимум. Спектры люминесценции представлены на рис. 1 кривыми 1.1. Интенсивность люминесценции “синей” и “зеленых” линий мала, при этом максимум интенсивности “зеленой” линии четко не фиксируется, но скорее всего находится в районе 530 нм. В люминесценции “красных” линий доминирует люминесценция “красной” полосы.

Зона 1.2 с концентрацией железа $(5 - 2) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ шириной примерно 350 мкм. В ней нарастает интенсивность “синей” и “зеленой” полос (причем последняя выходит на максимум). Интенсивность “красных” линий падает, причем “красная” полоса начинает перекрываться с “зеленой” полосой в районе 600–640 нм (рис. 1*, кривая 1.2). Максимум интенсивности “зеленой” полосы сдвигается к 520 нм (рис. 1, кривая 1.2).

Зона 1.3 с концентрацией железа $(2 - 1) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ шириной примерно 300 мкм, в которой нарастает интенсивность “синей” полосы, продолжается спад интенсивности “красных” линий, а интенсивность “зеленой” полосы выходит на плато. Спектры люминесценции этой зоны приведены на рис. 1, кривые 1.3. Видно, что лю-

минесценция “красной” полосы практически отсутствует, наблюдается слабая “красная” линия. Максимум интенсивности люминесценции “зеленой” полосы приблизился к 500 нм.

Все эти зоны идут по всему образцу параллельно поверхности, с которой шло легирование.

Спектры люминесценции образцов 2 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, полученных методом SSDB, во многом сходны со спектрами образцов 1 (рис. 3). Регистрируются сходные “синяя” полоса, “красная” полоса и “красная” линия (рис. 3). Однако форма примесно-дефектной полосы в районе 480–700 нм несколько отличается от наблюдаемой в образце 1 “зеленой” полосы. Линия в образце 2 имеет максимум интенсивности люминесценции в районе 530 нм, который практически не смещается при изменении области исследования. Эта линия по своей форме ближе к наблюдаемым в образце 1 в зонах 1.1 и 1.2. Кроме того, интенсивность этой линии обычно существенно больше интенсивности “синей” полосы. В дальнейшем будем называть ее “желтой” линией. Так же, как и в случае образцов 1, интенсивность люминесценции этих линий была существенно различна в разных областях кристаллов 2, а ее пространственное распределение носит сложный характер.

На рис. 4 приведена “плоская” карта люминесценции образца 2 со скола на длине волны 715 нм, снятая на расстоянии 60 мкм от поверхности скола кристалла, сделанного перпендикулярно поверхности легирования. Из выделенного на “плоской” карте прямоугольника получены зави-

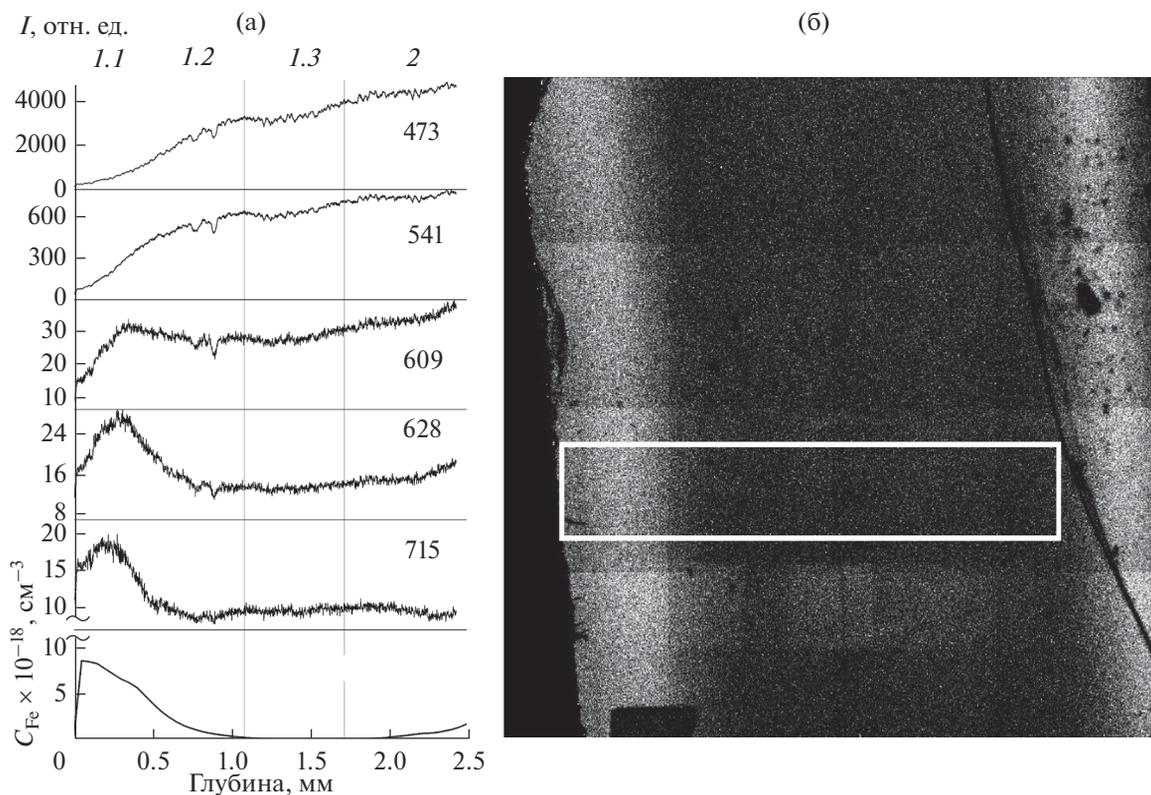


Рис. 2. “Плоская” карта люминесценции образца 1 на длине волны 677 нм и расстоянии от поверхности 60 мкм; кривые — распределение интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 540, 608, 628 и 715 нм; интенсивности люминесценции из выделенного на “плоской” карте прямоугольника и распределение концентрации Fe^{2+} в этом кристалле.

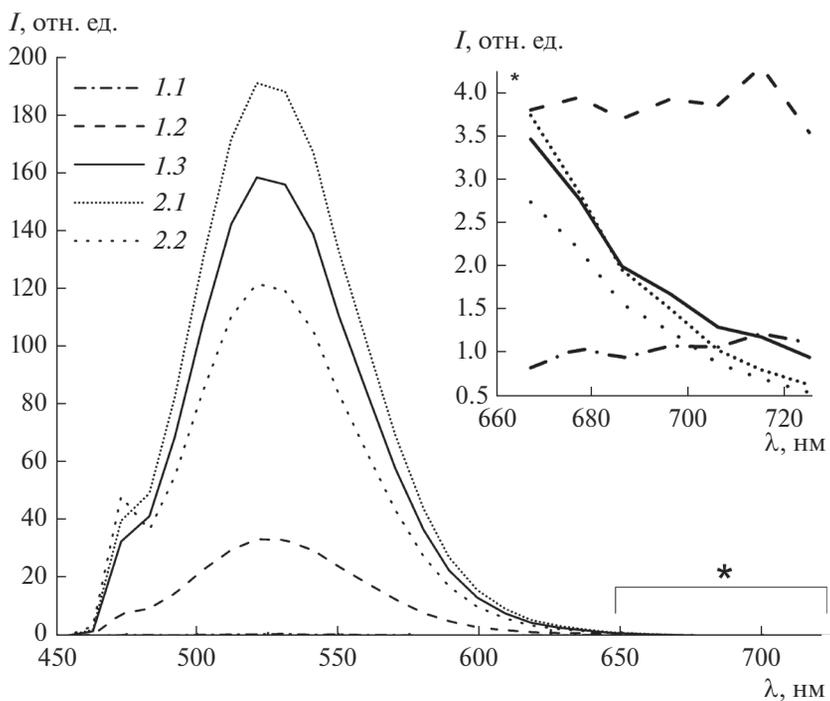


Рис. 3. Спектры люминесценции “желтой” и “синей” полос в областях 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2 в кристалле 2; на вставке — спектры люминесценции “красных” линий в областях 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2 в кристалле 2.

симости интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 540, 677 и 715 нм (рис. 4). Эти результаты типичны для всех образцов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, полученных методом SSDB. Также на рис. 4 приведена кривая распределения концентрации двухвалентного железа, определенная по поглощению в ИК-диапазоне. Можно выделить следующие характерные области: I – с концентрацией железа больше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$; II – с концентрацией железа меньше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Внутри области I можно выделить следующие зоны.

Зона *I.1*, в которой концентрация железа меняется в интервале $(2 - 1) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, шириной 0.5 мм. В этой зоне наблюдается слабая интенсивность всех линий: “синей”, “желтой” и “красных” (рис. 3, кривые *I.1*), при этом регистрируется существенный рост интенсивности “красных” линий. Люминесценция “синей” полосы и “желтой” линии в этой зоне практически отсутствует (рис. 4).

Зона *I.2* с концентрацией железа в интервале от 1×10^{19} до $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ шириной 500 мкм. Здесь растут интенсивности люминесценции “синей” полосы и “желтой” линии, интенсивность “красных” линий достигает максимума и начинает уменьшаться. Спектры люминесценции приведены на рис. 3, кривые *I.2*.

Зона *I.3*, в которой концентрация железа падает до предела обнаружения, шириной 300 мкм. Интенсивность люминесценции “синей” полосы выходит на более-менее стабильный уровень, а интенсивность “желтой” линии достигает максимума (рис. 3, кривые *I.3*). Наблюдается резкий спад интенсивности люминесценции “красных” линий (рис. 3*, кривые *I.3*). Выход на плато интенсивности люминесценции с длиной волны 677 нм, вероятно, связан с ростом интенсивности “желтой” линии и ее частичным перекрытием с “красной” полосой в этом диапазоне (рис. 3*, кривая *I.3*).

В области II можно выделить следующие зоны.

Зона *2.1* – примыкает к зоне *I.3* – шириной примерно 450 мкм. Интенсивность “синей” полосы остается относительно стабильной, интенсивность “желтой” линии имеет максимум, начинается ее спад (рис. 4; рис. 3, кривые *2.1*). Интенсивность люминесценции с длиной волны 715 нм становится постоянной. Высокая интенсивность люминесценции с длиной волны 677 нм, вероятно, связана с тем, что в этом спектральном диапазоне наблюдается хвост “желтой” линии, а не “красная” полоса (рис. 3*, кривая *2.1*).

Зона *2.2* – узкая (50 мкм) область, примыкающая к зоне *2.1*, в ней наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции “синей” полосы и резкий спад интенсивности люминесценции “желтой” линии (в том числе и в диапазоне 677 нм). Все эти зоны формируются по всему образцу парал-

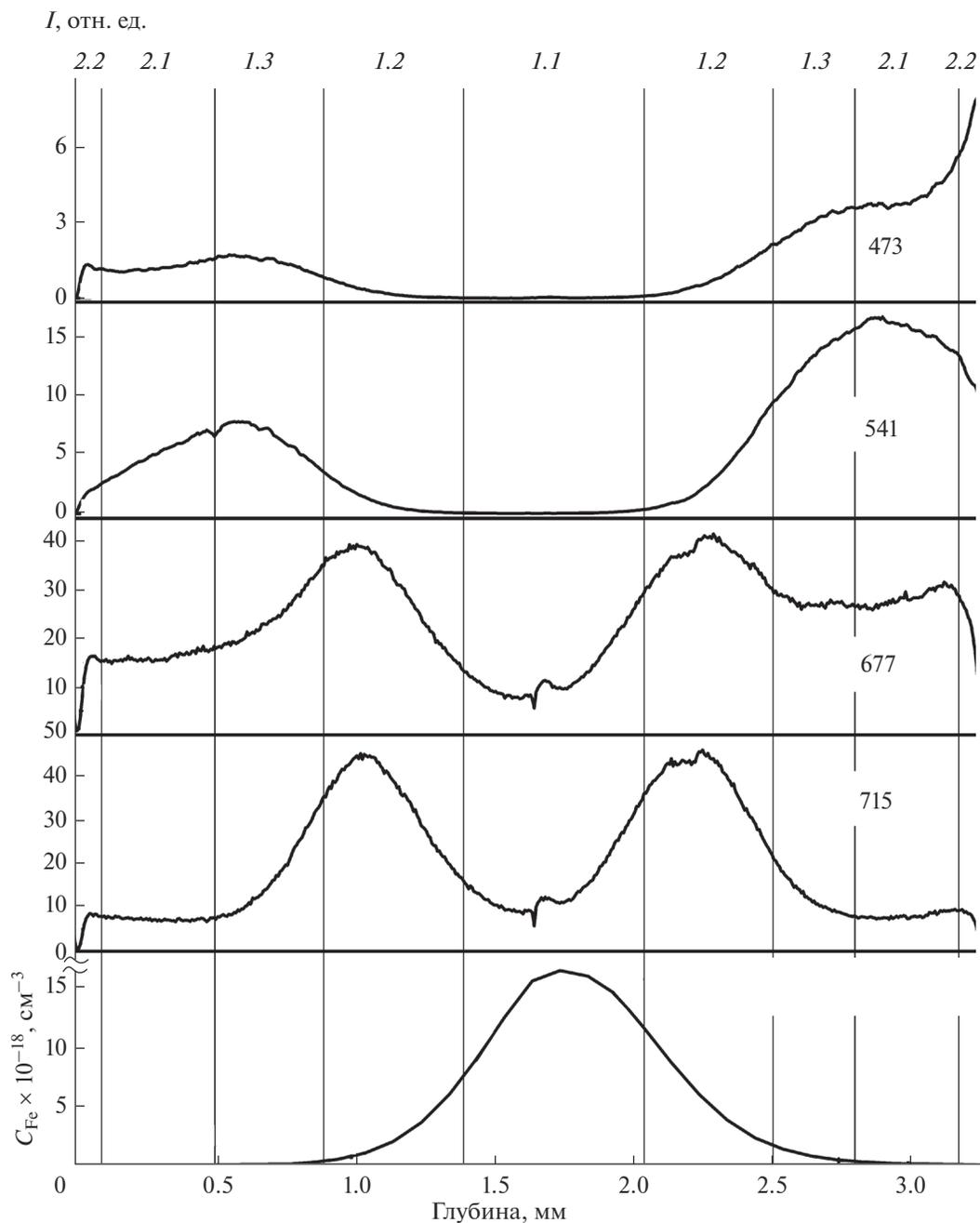
лельно плоскости в кристалле, с которой шло легирование.

Таким образом, можно констатировать: в результате легирования железом в CVD-ZnSe образуются области с разной интенсивностью люминесценции в различных спектральных диапазонах, связанные с процессом легирования.

В случае образца 1 это область с повышенной интенсивностью “красных” линий, располагающаяся в зоне с концентрациями железа примерно $(4 - 8) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, область пониженной люминесценции “зеленой” и “синей” полос (концентрация железа больше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), область с концентрацией железа меньше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с высокой стабильной интенсивностью “синей” и “зеленой” полос, а также, возможно, область с высокой интенсивностью “зеленой” полосы (причем максимум ее интенсивности сдвинут в сторону более длинных волн) и относительно низкой интенсивностью “синей” полосы (концентрация железа $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и меньше).

В случае образца 2 это также область с повышенной интенсивностью люминесценции “красных” линий, расположенная в зоне кристалла с концентрацией железа $1 \times 10^{19} - 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, область с повышенной интенсивностью люминесценции “желтой” линии в зоне низкой концентрации железа и стабильной интенсивностью люминесценции “синей” полосы, область с пониженной интенсивностью люминесценции “синей” полосы и “желтой” линии (в части кристалла с высокой концентрацией железа – больше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и приповерхностная область с высокой интенсивностью люминесценции “синей” полосы. Все эти области располагаются параллельно плоскости, с которой шло легирование. Сходные результаты были получены при исследовании монокристаллов ZnSe [7].

Для объяснения этих результаты для образцов 1 можно предложить следующую модель. Предположим, что рекомбинация неравновесных носителей в легированном железом CVD-ZnSe идет по следующим каналам: через связанные экситоны (“синяя” линия), три типа примесно-дефектных комплексов – “зеленые” (“зеленая” линия спектра), “желтые” (линия спектра с 530 нм, наблюдаемая в монокристалле ZnSe), “красные” (“красная” полоса и “красная” линия спектра) и безызлучательно (или излучательно в нерегистрируемом в данной работе диапазоне) – через атомы железа. При этом скорость рекомбинации неравновесных носителей тока через связанные экситоны и примесно-дефектные комплексы, образующие “зеленую” линию, примерно постоянна по образцу (за исключением границ зерен, влияние которых в макроскопическом плане усредняется). В случае экситонной люминесценции это очевидно. В случае же “зеленой” линии это может быть связа-



(б)

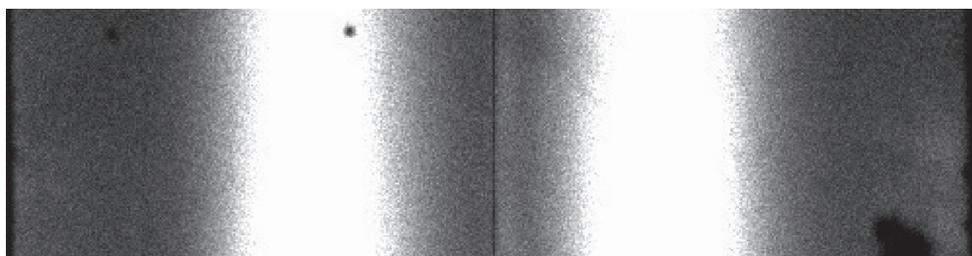


Рис. 4. “Плоская” карта люминесценции образца 2 на длине волны 715 нм и расстоянии от поверхности 60 мкм; кривые – распределение интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 541, 677 и 715 нм, а также распределение концентрации Fe^{2+} в этом кристалле.

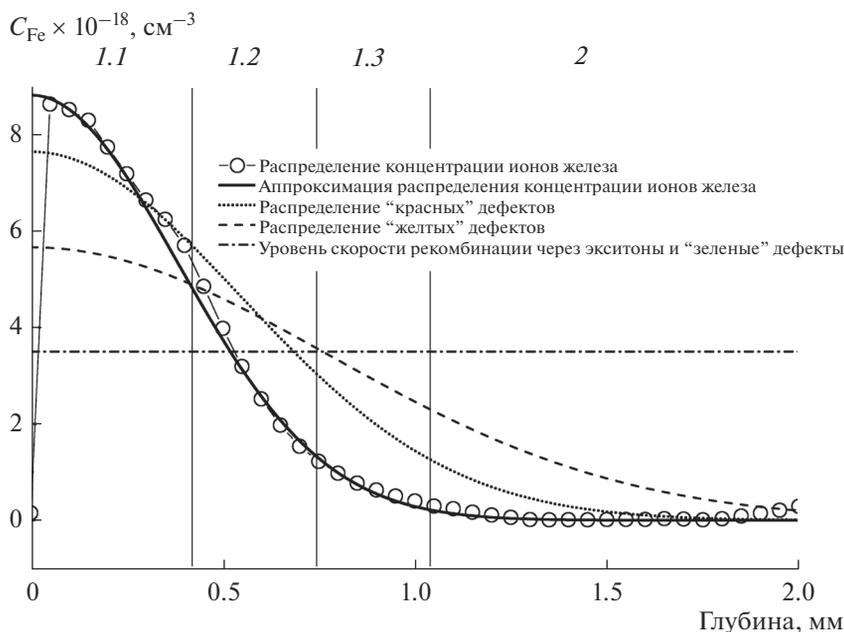


Рис. 5. Распределение ионов железа в образце $1 \text{ Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и предположительное пространственное распределение концентраций “красных” и “желтых” дефектов в предположении, что “красные” дефекты диффундируют быстрее железа, а “желтые” быстрее “красных” (горизонтальная линия отмечает уровень скорости рекомбинации через экситоны и “зеленые” дефекты).

но с равномерным распределением примесно-дефектных центров, образующих ее люминесценцию, по объему. В процессе легирования железом с поверхности кристалла идет параллельная диффузия еще одного или двух типов точечных центров — “красных” и “желтых” дефектов, которые диффундируют быстрее, чем ионы железа. Это могут быть как неконтролируемые примеси, так и собственные дефекты, образующиеся на поверхности, например, при нанесении и вжигании пленки железа.

Известно, что атомы железа являются конкурирующими каналами рекомбинации неравновесных носителей тока [10–13]. Также конкурирующими каналами могут быть эти дополнительные центры. Одни из них приводят к появлению люминесценции “красных” линий (“красные” дефекты), другие — к люминесценции в диапазоне 560 нм (“желтые” дефекты). Линия люминесценции с такой формой наблюдалась в монокристалле ZnSe [7]. На рис. 5 показаны распределение ионов железа в образце $1 \text{ Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ и пространственное распределение концентрации “красных” и “желтых” дефектов в предположении, что “красные” дефекты диффундируют быстрее железа, а “желтые” быстрее “красных”. Горизонтальная линия отмечает уровень скорости рекомбинации через экситоны и “зеленые” дефекты.

В области 1.1 на рис. 5 (соответствует зоне 1.1 на рис. 2), где концентрация железа высока и выше концентрации “красных” и “желтых” дефек-

тов, а вероятность рекомбинации через атомы железа выше вероятности рекомбинации через экситоны и “зеленые” дефекты, доминирует рекомбинация неравновесных носителей через атомы железа. В результате люминесценция всех линий в этой зоне минимальна. Так как концентрация железа падает быстрее концентрации “красных” и “желтых” дефектов, то на некотором расстоянии от поверхности, с которой шло легирование, концентрация железа становится меньше концентрации “красных” дефектов. Образуется область (соответствует области 1.2 на рис. 2), в которой концентрация “красных” дефектов больше и концентрации железа, и концентрации “желтых” дефектов. В этой области активнее проявляется рекомбинация через “красные” дефекты. Это и приводит к появлению области кристалла, параллельной плоскости легирования, в которой доминирует люминесценция “красных” линий. “Желтые” дефекты диффундируют быстрее, чем “красные” и ионы железа. Их концентрация становится больше концентрации “красных” при больших расстояниях от поверхности, с которой шло легирование. Рекомбинация начинает идти в основном через “желтые” дефекты. Эти процессы приводят к тому, что область, где доминирует рекомбинация через “красные” дефекты, имеет вид полосы, параллельной плоскости легирования. Также это приводит к тому, что интенсивность люминесценции “зеленой” линии (на самом деле “желто-зеленой” — “желтая” и “зеле-

ная” линии частично сливаются) нарастает быстрее, чем “синей” в образце 1. При этом максимум интенсивности спектра люминесценции начинает соответствовать максимуму спектра люминесценции “желтой” линии. При удалении от поверхности легирования падают концентрации как ионов железа, так и “красных” и “желтых” дефектов. Тогда в люминесценции начинает доминировать излучение экситонов и примесно-дефектных центров в “зеленом” диапазоне, которые распределены равномерно по образцу. Максимум интенсивности спектра люминесценции “зеленой” линии начинает соответствовать спектру люминесценции собственно “зеленой” линии.

Ситуацию в образцах 2 можно описать на основе аналогичных предположений. В них так же, как и в образцах 1, наблюдаются области с повышенной интенсивностью “красных” и “желтых” линий. Их образование может быть объяснено в рамках аналогичного предположения – диффузии “красных” и “желтых” дефектов из зоны легирования. Отсутствие люминесценции “зеленых” дефектов может быть обусловлено особенностями легирования – генерируется много “желтых” дефектов при процессе внутреннего легирования, в результате подавляется и экситонная люминесценция, и люминесценция на “зеленых” дефектах. Особенности люминесценции в зонах, прилегающих к поверхности, можно объяснять воздействием прессов при горячем прессовании. Это может также приводить к изменению в составе примесно-дефектного фона, в частности, к аннигиляции примесно-дефектных комплексов. Соответственно, будет нарастать интенсивность экситонной люминесценции.

Не исключено, что имеются два типа “красных” дефектов. Однако, так как в наших случаях спектры снимаются достаточно грубо, однозначно это утверждать невозможно. Данная модель является, безусловно, только рабочей гипотезой. Для дальнейшего понимания наблюдаемых результатов необходимы эксперименты с легированием в разных температурных режимах и более детальными спектральными исследованиями. В то же время необходимо отметить, что полученные результаты показывают необходимость учета возможной неоднородности легированных с помощью высокотемпературной диффузии образцов при исследовании их люминесцентных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано пространственное распределение люминесцентных характеристик в объеме поликристаллических оптических элементов $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$, легированных двумя различными способами, в диапазоне 0.44–0.72 мкм. Рассмотрено влияние

концентрации активных ионов Fe^{2+} на характер формирования различных центров фотолюминесценции.

Показано, что в этих материалах образуются области, имеющие размерность сотен мкм с различными люминесцентными характеристиками, расположенные параллельно плоскости, с которой шло легирование. Установлена связь характеристик этих областей с концентрацией оптически активного железа Fe^{2+} .

Предложена модель образования этих областей, базирующаяся на предположении совместной с диффузией железа диффузии еще двух типов примесно-дефектных центров.

Выявлено, что в обоих образцах в составе спектра фотолюминесценции присутствует схожее распределение “синей” линии, “красной” полосы и “красной” линии вдоль направления диффузионного потока Fe^{2+} . В примесно-дефектной области (480–700 нм) в образце 2 полоса 530 нм остается постоянной с перемещением в разные участки исследования. В образце 1, напротив, она сдвигается в сторону меньших длин волн при снижении концентрации железа. Интенсивность “желтой” линии в образце 2 всегда превышает интенсивность “синей” линии, в образце 1 наблюдалась противоположная картина.

Отмечается необходимость учета полученных в настоящей работе данных при интерпретации результатов исследования фотолюминесценции легированных с помощью термодиффузии полупроводников.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Финансовая поддержка работы осуществлялась ФАНО (соглашения № 007-ГЗ/Ч3363/26 и 0024-2018-0010) и грантом РФФИ 18-03-01009 “Создание композиционных лазерных материалов на основе высокочистых CVD-халькогенидов цинка, легированных железом и хромом, для среднего ИК-диапазона с предельно высокими оптическими свойствами”.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Технологический и диагностический центр для производства, исследования и аттестации микро и наноструктур” Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mirov S.B., Fedorov V.V., Martyshkin D.V., Moskalev I.S., Mirov M., Vasilyev S.* Progress in Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe-Doped II–VI Chalcogenides // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2015. V. 21. № 1. doi 10.1109/JSTQE.2014.2346512

2. *Dormidonov A.E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Kotereva T.V., Savin D.V., Timofeeva N.A.* High-Efficiency Room-Temperature ZnSe:Fe²⁺ Laser with a High Pulsed Radiation Energy // *Appl. Phys. B. Lasers Opt.* 2016. V. 122. № 18. Article:211.
3. *Великанов С.Д., Гавришук Е.М., Зарецкий Н.А., Захряпа А.В., Иконников В.Б., Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Манешкин А.А., Машковский Д.А., Салтыков Е.В., Фирсов К.Н., Чуваткин Р.С., Юткин И.М.* Импульсно-периодический Fe:ZnSe-лазер со средней мощностью излучения 20 Вт при комнатной температуре поликристаллического элемента // *Квантовая электроника.* 2017. Т. 47. № 4. С. 303.
4. *Vasilyev S., Moskalev I., Mirov M., Smolski V., Martyshkin D., Fedorov V., Mirov S., Gaponov V.* Progress in Cr and Fe Doped ZnS/Se Mid-IR CW and Femtosecond Lasers // *Proc. SPIE.* 2017. V. 10193. P. 101930U-1. doi 10.1117/12.2264209
5. *Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Podmar'kov Yu.P., Skasyrsky Ya.K.* High-Energy Thermoelectrically Cooled Fe:ZnSe Laser Tunable over 3.75–4.82 μm // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. № 3. P. 623–626. <https://org/10.1364/OL.43.000623>
6. *Гавришук Е.М., Гладиллин А.А., Данилов В.П., Иконников В.Б., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Рябова А.В., Студеникин М.И., Тимофеева Н.А., Уваров О.В., Чапнин В.А.* Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных и легированных железом и хромом поликристаллов CVD-ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1180–1187.
7. *Гладиллин А.А., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Студеникин М.И., Уваров О.В., Чапнин В.А., Туморин В.В., Новиков Г.Г.* Исследование влияния легирования железом на люминесценцию монокристаллов селенида цинка // *Физика и техника полупроводников.* 2019. Т. 53. № 1. С. 5–12.
8. *Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Kotereva T.V., Savin D.V., Timofeeva N.A.* Laser Properties of Fe²⁺:ZnSe Fabricated by Solid-State Diffusion Bonding // *Laser Phys. Lett.* 2018. V. 15. № 4. P. 045806. <https://org/10.1088/1612-202X/aaa93f10.1088/1612-202X/aaa93f>
9. *Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Rodin S.A., Savin D.V., Timofeeva N.A.* High-energy Room-Temperature Fe²⁺:ZnS Laser // *Laser Phys. Lett.* 2016. V. 13. № 1. P. 015001.
10. *Калинушкин В.П., Уваров О.В.* Возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для исследования объемных характеристик полупроводниковых материалов // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 12. С. 119–123.
11. *Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В.* Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев.: Штиинца, 1984. 152 с.
12. *Kulyuk L.L., Laiho R., Lashkul A.V., Lähderanta E., Nedeoglo D.D., Nedeoglo N.D., Radevici I.V., Siminela A.V., Sirkelib V.P., Sushkevich K.D.* Magnetic and Luminescent Properties of Iron-Doped ZnSe Crystals // *Physica B.* 2010. V. 405. P. 4330–4334. <https://org/10.1016/j.physb.2010.07.036>
13. *Surma M., Godlewski M., Surkova T.R.* Iron and Chromium Impurities in ZnSe as Centers of Nonradiative Recombination // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 8319. <https://org/10.1103/PhysRevB.50.8319>
14. *Tabei M., Shionoya S., Ohmatsu H.* Mechanism of the Killer Effect of Iron-Group Ions on the Green Luminescence in ZnS:Cu, Al Phosphors // *Jpn. Appl. Phys.* 1975. V. 14. P. 240.
15. *Zakrewski A., Godlewski M.* Direct Evidence of Three-Center Auger Recombination Process in ZnS:Cu, Fe // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. № 12. P. 8993. <https://org/10.1103/PhysRevB.34.8993>