

# Оптическое поглощение ванадия в монокристаллах ZnSe

© Ю.А. Ницук

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65082 Одесса, Украина

(Получена 14 февраля 2013 г. Принята к печати 20 февраля 2013 г.)

Исследованы монокристаллы ZnSe:V, полученные методом диффузионного легирования. Исследованы спектры оптической плотности в области энергий фотонов 0.4–3 эВ. По величине смещения края поглощения определена концентрация ванадия в исследуемых кристаллах. Идентифицирована природа оптических переходов, определяющих оптические свойства монокристаллов ZnSe:V в видимой и инфракрасной областях спектра. Диффузионный профиль примеси ванадия определен путем измерения относительной оптической плотности кристаллов в видимой области спектра. Рассчитаны коэффициенты диффузии ванадия в кристаллах ZnSe при температурах 1120–1320 К; при 1320 К коэффициент диффузии ванадия составляет  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

## 1. Введение

Кристаллы ZnSe, легированные ионами переходных металлов (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni), могут быть использованы в качестве активных сред и пассивных затворов лазеров, излучающих в средней инфракрасной (ИК) области. Лазеры такого типа широко применяются в телекоммуникационных технологиях, волновой оптике, биологии и медицине. В настоящее время успешно реализовано эффективное лазерное излучение на основе кристаллов ZnSe:Cr и ZnSe:Fe [1,2]. Кристаллы, легированные ванадием, пока не получили широкого практического применения. В [3,4] сообщалось о создании излучающих в области 1.3–1.5 мкм лазеров с пассивными затворами на основе кристаллов MgF<sub>2</sub> и YAG, легированных ванадием. Применение в качестве пассивных затворов кристаллов ZnSe:V может быть более успешным, так как эти кристаллы характеризуются излучением в области 2–2.2 мкм [5]. Для эффективной лазерной генерации необходимо получение оптически однородных кристаллов с концентрацией ванадия  $> 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и всестороннее исследование оптических свойств этих кристаллов.

В данной работе реализована методика диффузионного легирования, которая позволяет получать монокристаллы ZnSe:V с заданной концентрацией примеси ванадия. Изучена и идентифицирована структура спектров оптического поглощения в видимой и инфракрасной областях длин волн. По величине смещения края поглощения определена максимальная концентрация примеси ванадия. Анализ профиля относительной оптической плотности в видимой области позволил определить коэффициент диффузии ванадия в кристаллах ZnSe.

Цель данной работы — разработка методики диффузионного легирования кристаллов ZnSe ванадием, идентификация спектров оптического поглощения, определение коэффициента диффузии ванадия в кристаллах ZnSe.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы получены путем диффузионного легирования ванадием исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) подложке монокристаллического ZnSe. Подробное описание этого метода выращивания и основные характеристики кристаллов ZnSe приведены в [6]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла с ее стенками. Плотность дислокаций в полученных кристаллах не превышала  $10^4$  см<sup>-2</sup>.

Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из металлического слоя ванадия, напыленного на поверхность кристалла. Ванадий напылялся на одну из больших поверхностей кристаллической пластины (10 × 5 × 1 мм), вырезанной параллельно плоскости (111). Толщина слоя ванадия составляла ~ (10–20) мкм. Отжиг кристаллов осуществлялся в атмосфере He + Ar при температурах от 1120 до 1320 К (табл. 1). Добавление смеси газов He + Ar должно было препятствовать сублимации кристаллов и слоя ванадия. Длительность диффузионного процесса составляла 5 ч.

Известно, что примесные ионы переходных элементов замещают ионы Zn<sup>2+</sup> в тетраэдрической решетке кубического кристалла ZnSe [7]. В исследованиях оптических и электрофизических свойств кристаллов селенида цин-

**Таблица 1.** Оптические характеристики кристаллов ZnSe:V в области края поглощения

| № образца | Тип кристалла            | $E_g$ , эВ | $\Delta E_g$ , мэВ | $N$ , см <sup>-3</sup> |
|-----------|--------------------------|------------|--------------------|------------------------|
| 1         | ZnSe, исходный           | 2.82       | —                  | —                      |
| 2         | ZnSe:V, отжиг при 1120 К | 2.81       | 10                 | $3 \cdot 10^{16}$      |
| 3         | ZnSe:V, отжиг при 1170 К | 2.79       | 30                 | $1 \cdot 10^{18}$      |
| 4         | ZnSe:V, отжиг при 1220 К | 2.75       | 70                 | $9 \cdot 10^{18}$      |
| 5         | ZnSe:V, отжиг при 1270 К | 2.73       | 90                 | $2 \cdot 10^{19}$      |
| 6         | ZnSe:V, отжиг при 1320 К | 2.71       | 110                | $4 \cdot 10^{19}$      |

† E-mail: nitsuk@onu.edu.ua

ка, полученных методом свободного роста, отмечалось присутствие вакансий цинка [8].

Диффузия ванадия осуществлялась в условиях, когда концентрация примеси в источнике оставалась практически постоянной. В этом случае решение диффузионного уравнения Фика для одномерной диффузии имеет вид

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right), \quad (1)$$

где  $C(x, t)$  — концентрация, зависящая от координаты  $x$  и времени  $t$ ,  $C_0$  — концентрация активатора у поверхности,  $\operatorname{erf}$  — функция ошибок (функция Гаусса),  $D$  — коэффициент диффузии.

Спектры оптической плотности  $D^*$  измерялись при помощи дифракционного монохроматора МДР-6 с дифракционными решетками 1200, 600 и 325 штр/мм. Первая из решеток использовалась для анализа спектров поглощения в интервале энергий фотонов  $h\nu = 3-1.6$  эВ, вторая — в интервале 1.55–0.6 эВ, а третья — в интервале 0.6–0.4 эВ. В качестве регистратора светового потока в видимой области спектра использовался фотумножитель ФЭУ-100, в ИК области использовался фоторезистор ФР-1П, работающий в режиме регистрации по переменному току. Спектры оптической плотности измерялись при температурах  $T = 77$  и 300 К.

Для измерения диффузионного профиля примеси ванадия выкальвывалась тонкая пластинка кристалла (толщина 0.2–0.4 мм) в плоскости, параллельной направлению диффузионного потока. Измерения профиля оптической плотности кристаллов, легированных ванадием, осуществлялись посредством микрофотометра МФ-2. Этот прибор позволял измерять величину оптической плотности с шагом 10 мкм в направлении диффузионного потока. При этом измерялась интегральная оптическая плотность в спектральном интервале 2.8–2.0 эВ.

### 3. Анализ спектров оптической плотности в видимой области

Спектры оптической плотности нелегированных кристаллов ZnSe при 77 К характеризуются краем поглощения с энергией 2.82 эВ (рис. 1, кривая 1). В области 2.75–2.80 эВ наблюдается полоса поглощения, обусловленная экситонами, испытывающими неупругое экситон-экситонное взаимодействие [8]. В области 0.40–2.6 эВ никаких особенностей спектров поглощения нелегированных кристаллов не обнаружено.

Легирование кристаллов ванадием приводит к смещению края поглощения в сторону меньших энергий (рис. 1, кривые 2, 3). Это смещение увеличивается с ростом температуры отжига. Изменение ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  (в эВ) в зависимости от концентрации вводимых примесей определяется соотношением

$$\Delta E_g = 2 \cdot 10^5 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{eN^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N$  — концентрация примесей (в  $\text{см}^{-3}$ ),  $\epsilon_s = 8.66$  — статическая диэлектрическая

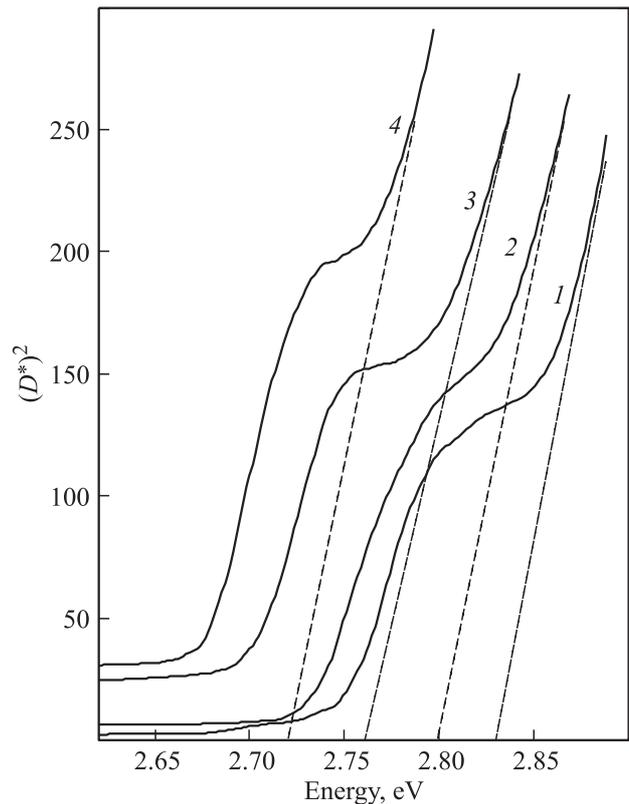


Рис. 1. Спектры оптической плотности кристаллов ZnSe (1) и образцов ZnSe:V 3 (2), 4 (3) и 6 (4).

проницаемость селенида цинка,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. По величине изменения ширины запрещенной зоны рассчитывалась концентрация ванадия в исследуемых кристаллах (табл. 1). Максимальная концентрация ванадия составила  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах, отожженных при 1320 К.

В видимой области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:V характеризуются серией слабо разрешаемых линий (рис. 2). Поглощение света в этой области увеличивается с ростом концентрации ванадия. В спектре поглощения слабо легированных кристаллов ZnSe:V, полученных при 1120 К, выделяются 11 линий поглощения: 1.59, 1.62, 1.69, 1.72, 1.81, 1.84, 1.96, 2.08, 2.12, 2.21 и 2.45 эВ (рис. 2, кривая 1). При увеличении степени легирования положение этих линий не менялось (рис. 2, кривые 2, 3). Исследования оптической плотности в температурном диапазоне 77–300 К показали, что положение этих линий не менялось с температурой. Таким образом, указанные линии поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами. В табл. 2 приведены энергии оптических переходов в пределах иона  $V_{Zn}^{2+}$  и их идентификация. Эта таблица построена на основе наших экспериментальных результатов и расчетов энергетических состояний иона  $V_{Zn}^{2+}$  в ZnSe, выполненных по диаграммам Танабе–Сугано [9]. Для расчетов были использованы параметры кристаллического поля  $\Delta = 3500 \text{ см}^{-1}$  и  $B = 480 \text{ см}^{-1}$ , полученные в [10]. Как видно, имеет место хорошее согласие эксперимен-

Таблица 2. Оптические переходы в кристаллах ZnSe:V

| № перехода | Энергия, эВ (эксперимент) | Переход   | Энергия, эВ (расчет) |      |      |
|------------|---------------------------|---|----------------------|------|------|
|            |                           |   | данная работа        | [5]  | [11] |
| 1          | —                         | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2A_2(F)$                     | 2.68                 | 2.11 | 2.38 |
| 2          | —                         | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_2(F)$                     | 2.65                 | 1.67 | —    |
| 3          | 2.46                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_1(F)$                     | 2.45                 | 1.88 | 2.33 |
| 4          | 2.21                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2E(D)$                       | 2.22                 | 1.91 | 2.0  |
| 5          | 2.12                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_2(D)$                     | 2.11                 | 1.54 | 2.08 |
| 6          | 2.08                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_1(P)$                     | 2.06                 | —    | —    |
| 7          | 2.04                      | ${}^4T_1(F) + h\nu \rightarrow {}^3A_2(F) + e_{c.b.}^-$ | —                    | 1.92 | —    |
| 8          | 1.96                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_1(H)$                     | 1.92                 | 1.68 | 1.86 |
| 9          | 1.84                      | —   | —                    | —    | —    |
| 10         | 1.81                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2E(H)$                       | 1.81                 | 1.43 | 1.67 |
| 11         | 1.72                      | —   | —                    | —    | —    |
| 12         | 1.69                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_1(H)$                     | 1.68                 | 0.85 | 1.57 |
| 13         | 1.62                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_2(H)$                     | 1.63                 | —    | 1.81 |
| 14         | 1.59                      | —   | —                    | —    | —    |
| 15         | 1.50                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_2(G)$                     | 1.50                 | —    | 1.38 |
| 16         | 1.46                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$                     | 1.46                 | —    | 1.34 |
| 17         | 1.42                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$                     | 1.43                 | 1.03 | 1.21 |
| 18         | 1.37                      | ${}^4T_1(F) + h\nu \rightarrow {}^5T_2(D) + e_{v.b.}^+$ | —                    | 1.48 | —    |
| 19         | 1.26                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$                     | 1.25                 | —    | 0.8  |
| 20         | 1.17                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^2E(G)$                       | 1.19                 | —    | 0.12 |
| 21         | 0.73                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_2(F)$                     | 0.71                 | 1.27 | 1.08 |
| 22         | 0.63                      | ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$                     | 0.6                  | 0.6  | 0.5  |

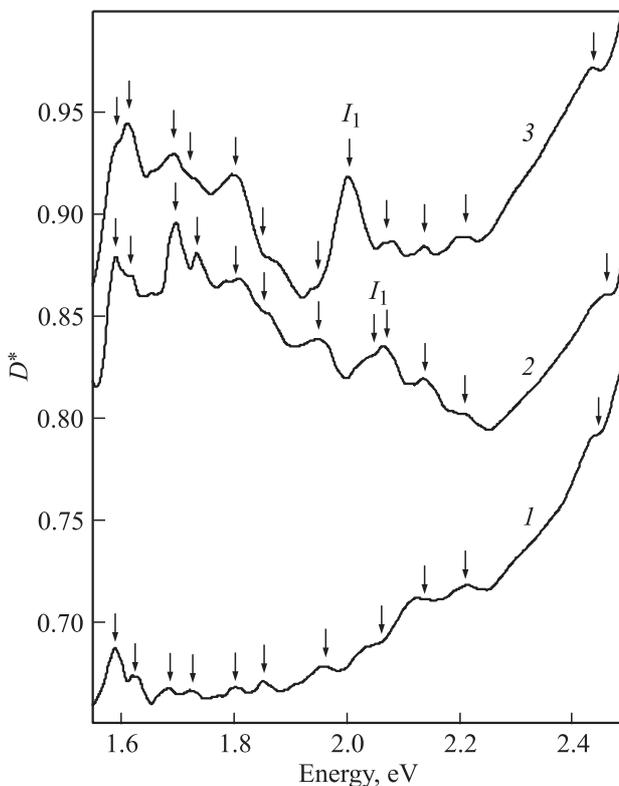
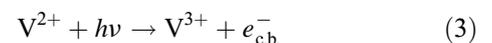


Рис. 2. Спектры оптической плотности в видимой области кристаллов ZnSe:V 2 (1), 3 (2) и 4 (3). Температура измерений 77 К. Стрелками отмечены максимумы линии поглощения.

тальных и рассчитанных результатов. Для сравнения в таблице приведены также результаты расчетов [5,11] энергетических состояний иона  $V_{Zn}^{2+}$  в кристаллической решетке селенида цинка. Линии внутрицентрового поглощения на 1.59, 1.72 и 1.84 эВ не идентифицируются выполненными расчетами энергетических состояний. Согласно имеющимся расчетам [12,13], данные линии могут быть обусловлены спин-орбитальным расщеплением состояний  $T_1$ ,  $T_2$  и  $E$  терма  ${}^2H$ .

В кристаллах ZnSe:V с концентрацией ванадия  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 77 \text{ К}$  выделяется полоса поглощения  $I_1$  с энергией 2.04 эВ (рис. 2, кривая 2). С увеличением концентрации примеси ванадия до  $9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  данная полоса поглощения смещается в область меньших энергий на 40 мэВ (рис. 2, кривая 3). Величина смещения совпадает с изменением ширины запрещенной зоны  $E_g$  в этих кристаллах (табл. 1). При увеличении температуры от 77 до 300 К полоса  $I_1$  смещается в область меньших энергий на 140 мэВ. Такое смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны селенида цинка. Таким образом, полоса поглощения  $I_1$  может быть обусловлена фотоионизацией иона  $V^{2+}$ , что подтверждается исследованиями спектров возбуждения люминесценции  ${}^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$  в кристаллах ZnSe:V $^{3+}$  [5]. В этом случае процесс фотоионизации протекает следующим образом:



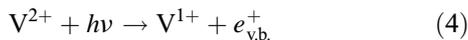
( $e_{c.b.}^-$  — электрон в зоне проводимости). В пользу данного механизма выступают исследования спектров фо-

топроводимости. В спектрах фотопроводимости сильно легированных кристаллов ZnSe:V выделяется полоса, положение которой совпадает с положением полосы  $I_1$ .

#### 4. Исследование оптической плотности в инфракрасной области

В ближней ИК области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:V характеризуются полосами поглощения при 1.17, 1.26, 1.42, 1.46 и 1.50 эВ (рис. 3). Оптическая плотность кристаллов в этой области возрастала с ростом концентрации ванадия, а положение спектральных полос не менялось с изменением температуры от 77 до 300 К. Согласно расчетам, данные полосы поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами из основного состояния  ${}^4T_1(F)$  на состояния термов  ${}^2G$  и  ${}^4P$  иона  $V_{Zn}^{2+}$  (см. табл. 2).

В спектрах оптической плотности сильно легированных кристаллов в области 1.37–1.3 эВ выделяется полоса поглощения  $I_2$  (рис. 3), поведение которой при изменении концентрации ванадия и температуры кристаллов подобно поведению полосы поглощения  $I_1$ . Процесс фотоионизации с образованием полосы  $I_2$  (см. табл. 2) протекает следующим образом:



( $e_{v.b.}^+$  — дырка в валентной зоне), что подтверждается компенсацией электронной проводимости при освещении с энергией квантов 1.3–1.4 эВ.

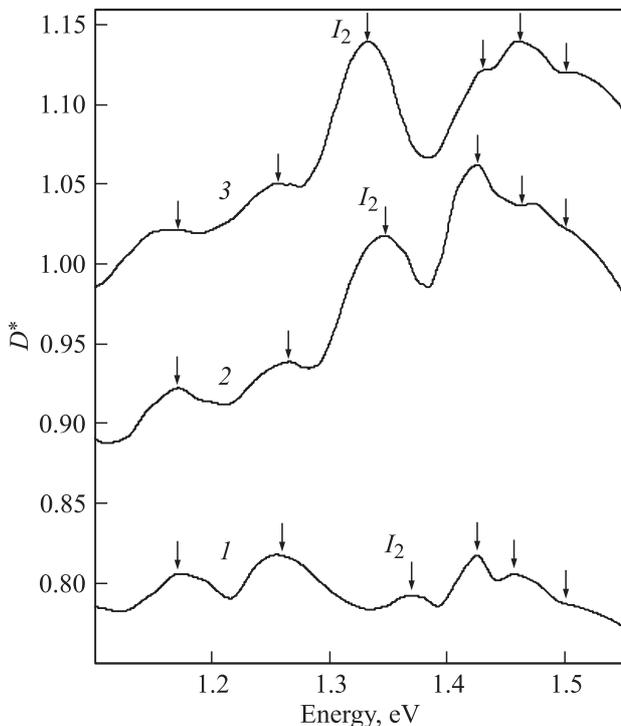


Рис. 3. Спектры оптической плотности в ближней ИК области кристаллов ZnSe:V 4 (1), 5 (2) и 6 (3). Температура измерений 77 К. Стрелками отмечены максимумы линий поглощения.

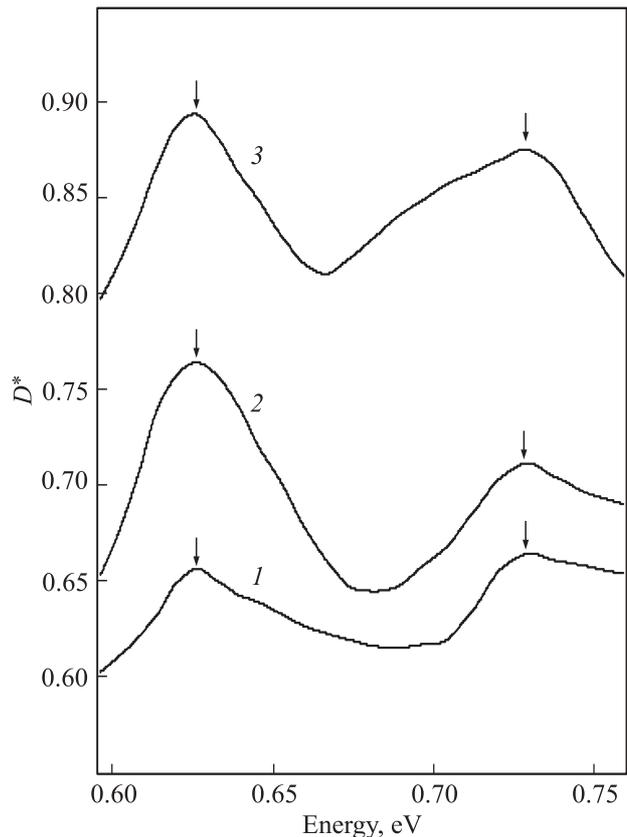


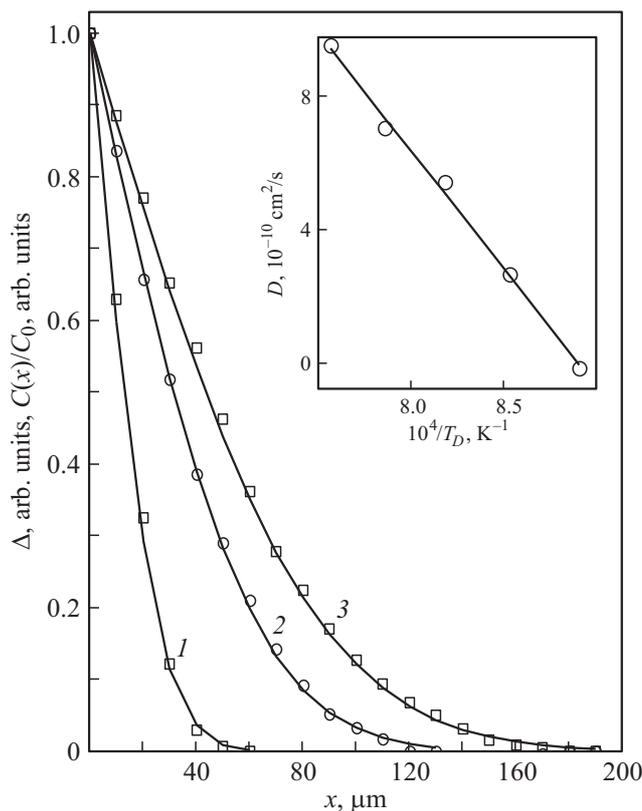
Рис. 4. Спектры оптической плотности в средней ИК области кристаллов ZnSe:V 4 (1), 5 (2) и 6 (3). Температура измерений 77 К. Стрелками отмечены максимумы линий поглощения.

В средней ИК области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:V характеризуются двумя полосами поглощения — при 0.63 и 0.73 эВ (рис. 4), положение которых не изменялось с изменением концентрации ванадия и температуры кристаллов. Согласно имеющимся расчетам (см. табл. 2), данные полосы поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами из основного состояния  ${}^4T_1(F)$  на ближайшие возбужденные состояния  ${}^4T_2(F)$  и  ${}^4A_2(F)$  иона  $V_{Zn}^{2+}$ .

Следует отметить, что по мере увеличения степени легирования кристаллов наблюдалось размытие полос поглощения. Аналогичное размытие структуры линий имеет место в спектрах поглощения в видимой области спектра. Очевидно, это связано с проявлением межпримесного взаимодействия ионов  $V_{Zn}^{2+}$ .

#### 5. Определение коэффициента диффузии ванадия в кристаллах ZnSe

Наличие полос поглощения в видимой области (рис. 2), обусловленных высокоэнергетическими оптическими переходами в пределах иона  $V_{Zn}^{2+}$ , свидетельствует о возможности определения диффузионного профиля



**Рис. 5.** Профили относительной оптической плотности  $\Delta$  (точки) и диффузионные профили  $C(x)/C_0$  ванадия (сплошные линии) кристаллов ZnSe:V. Образцы: 2 (1), 5 (2) и 6 (3). На вставке — температурная зависимость коэффициента диффузии ванадия в кристаллах ZnSe.

примеси посредством измерения относительной оптической плотности ( $\Delta$ ). Эта величина является функцией координаты  $x$  в направлении потока диффузии и определяется соотношением

$$\Delta = \frac{D^*(x) - D^*(\infty)}{D^*(0) - D^*(\infty)}, \quad (5)$$

где  $D^*(x)$  — оптическая плотность кристалла как функция координаты  $x$ ;  $D^*(0)$  — оптическая плотность кристалла в приповерхностном слое с координатой  $x = 0$ ;  $D^*(\infty)$  — оптическая плотность кристалла в области, где концентрация ванадия пренебрежимо мала (кристалл не легирован). Выбранное определение относительной оптической плотности позволяет сравнить зависимость  $\Delta(x)$  с концентрационным профилем примеси  $C(x)/C_0$ , рассчитываемым по формуле (1). Подбором величины коэффициента диффузии в (1) получено хорошее соответствие профилей относительной оптической плотности и концентрации ванадия в кристаллах (рис. 5). Таким образом были рассчитаны коэффициенты диффузии ванадия в кристаллах ZnSe при температурах  $T_D = 1120\text{--}1320$  К. Температурная зависимость коэффициента диффузии, представленная на вставке к рис. 5,

описывается уравнением Аррениуса

$$D(T_D) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_D}\right), \quad (6)$$

где множитель  $D_0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, а энергия активации диффузии  $E = 1.51$  эВ. При температуре отжига кристаллов 1320 К коэффициент диффузии ванадия составляет  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Эта величина в полтора раза выше коэффициента диффузии железа в кристаллах ZnSe, определенного нами по аналогичной методике [14].

## 6. Заключение

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты.

— Определены оптимальные условия диффузионного легирования ванадием монокристаллов ZnSe, позволяющие получать кристаллы ZnSe:V с заданной концентрацией ванадия до  $4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

— Идентифицирована природа линий поглощения кристаллов ZnSe:V в видимой и ИК областях спектра.

— Рассчитаны коэффициенты диффузии ванадия в кристаллах ZnSe в области температур 1120–1320 К. Анализ температурной зависимости  $D(T_D)$  позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса:  $D_0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с и  $E = 1.51$  эВ. При температуре 1320 К коэффициент диффузии ванадия составляет  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

## Список литературы

- [1] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. IEEE J. Quant. Electron., **32**, 885 (1996).
- [2] V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov. IEEE J. Quant. Electron., **42** (9), 907 (2006).
- [3] R. Moncorgé, T. Benyattou. Phys. Rev. B, **37**, 9177 (1988).
- [4] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, K.V. Yumashev, V.P. Michailov, R.S. Conroy, B.D. Sinclair. Appl. Phys. B: Lasers and Optics, **67**, 555 (1998).
- [5] G. Goetz, U.W. Pohl, H.-J. Schulz. J. Phys.: Condens. Matter, **4**, 8253 (1992).
- [6] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **161**, 51 (1996).
- [7] Д.Д. Крамушенко, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов, В.П. Калинушкин, М.И. Студеникин, В.П. Данилов, Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин. ФТТ, **55** (2), 234 (2013).
- [8] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. ФТП, **35** (8), 920 (2001).
- [9] Дж. Хьюи. Неорганическая химия (М., Химия, 1987). [Пер. с англ.: J.E. Huheey. Inorganic chemistry (N.Y., Harper and Row, 1983)].
- [10] E.M. Wray, J.W. Allen. J. Phys. C: Solid St. Phys., **4**, 512 (1971).
- [11] A. Zunger. Solid St. Phys., **39**, 276 (1986).
- [12] G. Bevilacqua, L. Martinelli, E.E. Vogel. Phys. Rev. B, **66**, 155 338 (2002).

- [13] N.M. Avram, M.G. Brik. *J. Phys. Sci.*, **60** (1–2), 54 (2005).  
[14] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов,  
П.В. Шапкин. *ФТП*, **44** (4), 463 (2010).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Optical absorption of vanadium in ZnSe single crystals**

*Yu.A. Nitsuk*

I.I. Mechnikov National University,  
65082 Odessa, Ukraine

**Abstract** ZnSe:V single crystals obtained by diffusion doping are investigated. Spectra of optical density in the photon energy range 0.4–3 eV are investigated. Using shift of absorption edge, vanadium concentration in the crystals investigated is calculated. Nature of optical transitions determining optical properties of the ZnSe:V single crystals in visible and infrared regions of the spectrum is identified. The diffusion profile of the V dopant is determined via measurements of the relative optical density of the crystals in the visible spectral region. The diffusion coefficients of V in the ZnSe crystals at 1120–1320 K are calculated; V diffusivity at 1320 K equals  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s.