

05

## Влияние отжига в газообразном цинке на люминесценцию в видимом и среднем ИК диапазонах ZnSe:Fe<sup>2+</sup>

© А.В. Боряков<sup>1</sup>, А.А. Гладиллин<sup>2</sup>, Н.Н. Ильичёв<sup>2</sup>, В.П. Калинушкин<sup>2</sup>, С.А. Миронов<sup>2,¶</sup>, Р.Р. Резванов<sup>3</sup>, О.В. Уваров<sup>2</sup>, В.П. Чегнов<sup>4</sup>, О.И. Чегнова<sup>4</sup>, М.В. Чукичев<sup>5</sup>, А.А. Ширяев<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

<sup>4</sup> НИИ Материаловедения, 124460 Зеленоград, Москва, Россия

<sup>5</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>6</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, 603950 Нижний Новгород, Россия

¶ e-mail.: sa.mironov@kapella.gpi

Поступило в Редакцию 2020 г.

В окончательной редакции 2020 г.

Принято к публикации 2020 г.

Описаны результаты исследования влияния отжига в атмосфере цинка на примесно-дефектный состав легированных диффузией железа пластин ZnSe:Te на характеристики катодолуминесценции (КЛ) ИК диапазона. Обнаружено образование преципитатов на границах двойников. Показано, что в структурах с поверхностной концентрацией железа больше 1 at.% наблюдается существенный рост интенсивности КЛ в ИК диапазоне в результате отжига в цинковой атмосфере. Обнаружено частичное восстановление межзонной люминесценции в областях с высокой концентрацией железа в результате отжига.

**Ключевые слова:** ZnSe:Fe, ZnSe:Te, катодолуминесценция, рентгеновский флуоресцентный анализ, двух-фотонная конфокальная микроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50174.142-20

### Введение

Кристаллы селенида цинка, легированные железом (ZnSe:Fe), используются в качестве активной среды перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона на 3.6–5 μm [1]. К настоящему времени достигнуты рекордные генерационные характеристики ZnSe:Fe-лазеров при оптической накачке Er:YAG-лазерами и газоразрядными лазерами на фториде водорода [2–4]. Однако создание малогабаритной высокоэффективной лазерной системы с использованием таких методов накачки маловероятно. В последние годы идет поиск других путей создания инверсной населенности ионов железа — например, ударной ионизацией „горячими“ (с энергией несколько keV) электронами (катодолуминесценция, КЛ). В работе [5] впервые были исследованы спектральные характеристики КЛ диффузионных структур ZnSe:Fe в среднем ИК диапазоне (3.6–4.4 μm) при облучении потоком электронов с энергией 40 keV. Показано, что спектр КЛ в этом диапазоне совпадает со спектром люминесценции при оптической накачке и обусловлен излучательным переходом между уровнями внутритривальных состояний <sup>5</sup>T<sub>2</sub> и <sup>5</sup>E ионов железа Fe<sup>2+</sup>.

В [6] сообщалось об исследовании влияния концентрации железа на характеристики КЛ структур ZnSe:Fe в среднем ИК диапазоне (ИККЛ) и было показано, что максимальная интенсивность КЛ наблюдается в структурах с концентрацией железа около 0.8 wt.%. В работе [7] сообщалось о влиянии отжига в газообразном цинке на люминесцентные характеристики монокристаллов ZnSe:Fe. В частности, сообщалось о частичном восстановлении межзонной люминесценции в областях этих кристаллов с высокой концентрацией железа.

Целью настоящей работы является исследование влияния отжига в атмосфере цинка на характеристики КЛИК диапазона и примесно-дефектный состав структур, полученных диффузией Fe в пластины ZnSe:Te, вырезанные из кристаллов, полученных методом Бриджмена при высоком давлении инертного газа.

### Методика эксперимента и полученные результаты

Эксперименты в настоящей работе проводились на пластинах ZnSe:Te, легированных железом методом

термодиффузии при температуре  $950^{\circ}\text{C}$ . Исходные пластины, в которые проводилась диффузия Fe, были вырезаны из слитков, выращенных из расплава методом Бриджмена в графитовых тиглях под давлением высокочистого аргона 100 atm. Легирование теллуром проводилось в процессе роста кристаллов. Концентрация теллура составляла примерно 0.1 wt.%. Большой размер атомов Te „разрыхляет“ кристаллическую решетку ZnSe, способствуя диффузии примеси Fe. Материалом загрузки являлся CVD-ZnSe с содержанием 99.9996 wt.% ZnSe, что, как показал анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой [8], обеспечивало получение слитка с 99.9992 wt.% ZnSe. Средняя поверхностная концентрация Fe в диффузионных структурах ZnSe:Fe определялась рентгенофлуоресцентным методом (РФЛА) в пятне диаметром 1.5 mm с помощью спектрометра Мистраль М-1 фирмы Bruker. Предел обнаружения примесей составлял 0.01 wt.%. Определение пространственного распределения примесей в объеме диффузионных структур проводилось с помощью электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с применением энергодисперсионного детектора X-Max<sup>N</sup> 20 (OxfordInstruments). Электронно-микроскопические изображения были получены в режиме регистрации низкоэнергетичных вторичных электронов, ускоряющее напряжение составляло 20 kV, ток электронного пучка 0.5 nA. Состав рассчитывался по методу фундаментальных параметров, предел обнаружения элементов составлял от 0.05 at.%. С помощью рентгеновского микроанализа (РМА) анализировалось пространственное распределение железа в объеме кристаллов ZnSe:Fe, что позволило выделить часть железа, не перешедшего в преципитаты.

Примесно-дефектный состав диффузионных структур и исходных пластин исследовался методом двухфотонной конфокальной микроскопии (ДФКМ) с помощью микроскопа Carl Zeiss LSM NLO 710. ДФКМ позволяет регистрировать пространственное распределение межзонной люминесценции и примесно-дефектных центров (ПДЦ), люминесцирующих в диапазоне  $0.48\text{--}0.73\ \mu\text{m}$ , и регистрировать рекомбинационно-активные дефекты структуры (границы зерен, двойники и т.д.). Подробно методика описана в [8,9]. Эксперименты проводились при комнатной температуре. КЛ возбуждали импульсной электронной пушкой при энергии ускоренных электронов 36 keV; средняя глубина проникновения электронов в образец составляла  $\approx 4\ \mu\text{m}$ . Облучение электронами и наблюдение люминесценции производились под углом  $45^{\circ}$  к поверхности образца. Излучение КЛ выводилось из камеры через окно из  $\text{CaF}_2$  и фокусировалось коллиматором из двух линз на входное окно приемника PDMM42NB чувствительностью в интервале  $2.9\text{--}5.2\ \mu\text{m}$  (ООО „ИОФФЕЛЕД“). Таким образом, регистрировалось все излучение в этом спектральном диапазоне. Регистрация формы и интенсивно-

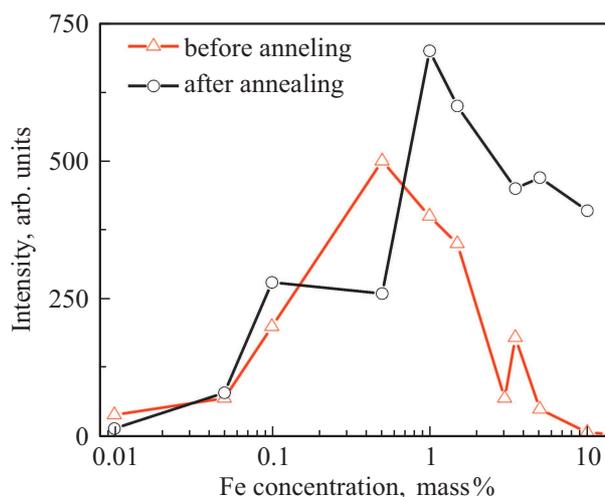
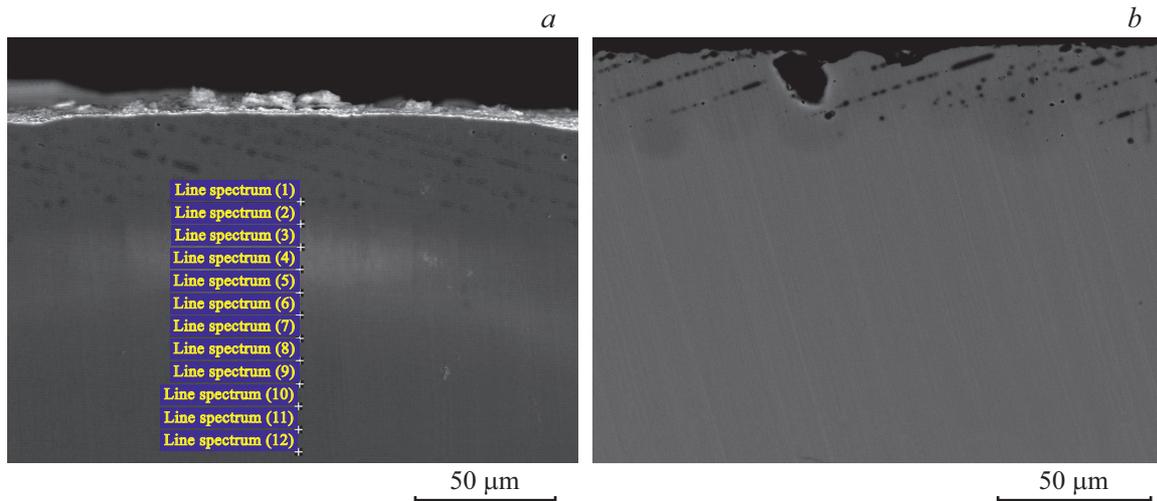


Рис. 1. Зависимость интенсивности ИККЛ от концентрации железа для отожженных и неотожженных образцов.

сти сигнала КЛ производилась с помощью осциллографа марки TektronixTDS-2014B. Эксперименты проводились при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Подробно методика этих экспериментов приведена в [5,6].

Для определения влияния концентрации Fe на интенсивность КЛ и кинетику ее спада из центральной области пластины ZnSe толщиной 2.0 mm с поверхностной концентрацией Fe, равной 14 wt.%, были вырезаны 12 соседних образцов размером  $5 \times 5\ \text{mm}$ . Толщина слоя, обогащенного Fe (до концентрации менее 0.01 wt.%), составляла  $150\ \mu\text{m}$ . Удаляя механическим шлифованием с поверхности разное количество материала, из этих образцов была приготовлена серия образцов с разным содержанием Fe (в дальнейшем группа 1 кристаллов). Удаление материала проводилось с периодическим контролем концентрации Fe по поверхности образцов так, чтобы стандартное отклонение пяти измерений концентрации (в центре квадратного образца и по его четырем углам) не превышало 0.05. После механической обработки поверхность изучаемых образцов только отмывалась, а дополнительной химической обработке не подвергалась, чтобы стехиометрия в приповерхностной области у образцов с разным содержанием Fe по возможности сохранялась. После проведения исследований образцы отмывались и подвергались отжигу в атмосфере цинка в квазизамкнутой системе при температуре  $950^{\circ}\text{C}$  в течение 24 h (группа 2 кристаллов). Все образцы отжигались одновременно в одинаковых условиях. После отжига проводилось повторное определение поверхностной концентрации железа в образцах с помощью РФЛА. При отжиге происходила дополнительная диффузия примеси в объем кристалла, и измеряемая с помощью РФЛА концентрация Fe несколько уменьшалась.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения торцов образцов. (а) изображение образца № 1, полученное в режиме вторичных электронов; (б) изображение образца № 2, полученное в режиме отраженных электронов.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности ИККЛ от концентрации железа, определенной с помощью РФЛА для образцов группы 1 и 2. Видно, что интенсивность ИККЛ для структур группы 1 немонокотно растет вплоть до концентраций железа примерно 0.8 wt.%, а потом начинает падать. Отжиг в цинке существенно увеличивает интенсивность ИККЛ при концентрациях железа более 1 wt.%. В работе [6] уменьшение интенсивности ИККЛ при концентрациях железа больше 0.8 wt.% связывалось с возможным ухудшением структуры кристаллов с таким высоким содержанием примесей. Соответственно первой гипотезой, объясняющей увеличение интенсивности ИККЛ после отжига в цинке, было предположение о качественном улучшении дефектной структуры образцов.

На рис. 2, *a, b* приведены снятые с помощью сканирующей СЭМ в режиме вторичных (рис. 2, *a*) и отраженных (рис. 2, *b*) электронов картины торцов структуры группы 1 с концентрацией железа, определенной с помощью РФЛА, 14 wt.% (образец № 1) и той же структуры, но после отжига в цинке (образец № 2). Концентрация железа в нем уменьшилась и стала порядка 10 wt.%.

Эти образцы могут рассматриваться (в силу способа формирования исследуемых групп кристаллов) как характеризующие свойства всей группы. В случае группы 1 это очевидно. Действительно, все образцы этой группы были получены путем механического шлифования поверхности образца перпендикулярно его торцу. В случае группы 2 в силу того, что образцы с разной поверхностной концентрацией железа отжигались в цинке индивидуально, возможно, это утверждение не совсем верно. Действительно, область кристалла с концентрацией железа, например, в 1 wt.% в случае образца № 2 находилась на расстоянии от поверхности примерно

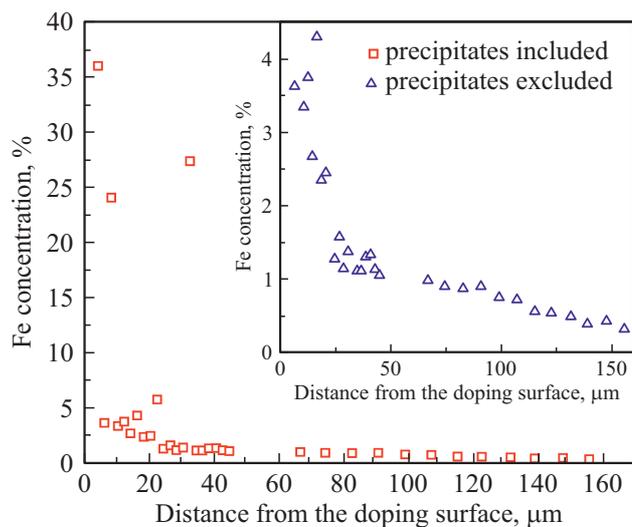
Данные РМА для областей вне и в precipitates (рис. 4)

Spectrum	C, %	Fe, %	Zn, %	Se, %	Total, %
SumSpectrum	2.34	6.22	40.55	50.89	100.00
Spectrum 3	1.63	92.09	3.41	2.87	100.00
Spectrum 4	2.59	72.25	10.38	14.78	100.00
Spectrum 5	2.26	1.20	42.95	53.58	100.00
Spectrum 6	2.45	1.35	42.74	53.45	100.00
Spectrum 7	2.76	1.32	42.52	53.39	100.00

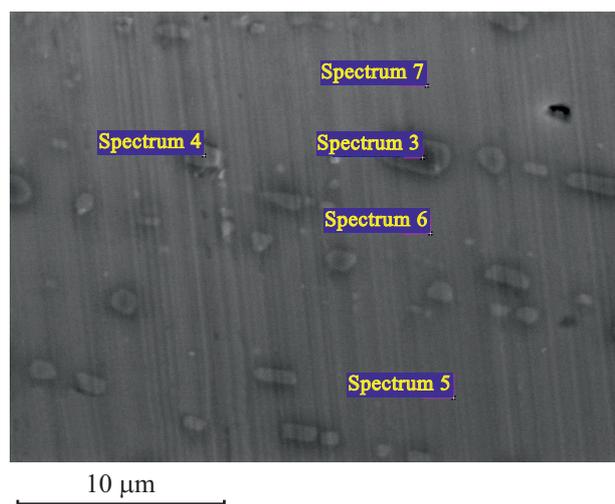
100 μm, а сам образец из концентрационной серии с такой концентрацией непосредственно контактировал с цинком. Однако выборочные эксперименты с образцами 1 группы с концентрацией железа, определяемой с помощью РФЛА 3 и 0.1 wt.% и второй группы с концентрацией железа 1 и 1.5 wt.% подтвердили предположение о возможности использования кристаллов № 1 и № 2 как характеризующих свойства всех кристаллов указанных выше групп.

На рис. 2, *a, b* хорошо видны границы двойников, декорированных precipitates. При этом картины отожженных и не отожженных кристаллов практически не отличаются.

На рис. 3 приведена зависимость концентрации железа от расстояния от поверхности, с которой шло легирование образца № 1, полученная с помощью РМА. На рис. 4 приведена картина части торца образца из группы № 1 в режиме отраженных электронов с большим разрешением, а в таблице приведены данные РМА для области вне и внутри наблюдаемых precipitates. Видно, что области образца с аномально большой концентрацией железа — это области в precipitates. Аналогичные результаты получены и для образцов группы 2. Видно, что концентрация железа в части кристаллов вне области precipitates, измеряемая с помощью РМА,



**Рис. 3.** Зависимость концентрации железа от расстояния от поверхности образцов группы 1. Во вставке исключены точки, соответствующие преципитатам.



**Рис. 4.** Картина части торца образца из группы № 1 в режиме отраженных электронов (таблица).

существенно меньше измеряемой методом РФА интегральной концентрации железа. Так, например, в случае образца группы 1 с концентрацией железа по РФЛА 3 wt.% по данным РМА она составляла 0.7–0.8 wt.%, а в образцах 2-й группы с концентрацией железа по РФЛА 1 wt.% была на уровне чувствительности РМА. Высокие же значения концентрации железа, полученные с помощью РФЛА, обусловлены образованием преципитатов железа, которые, естественно, не приводят к образованию ионов двухвалентного железа в решетке кристалла.

На рис. 5 приведены плоские карты люминесценции на длинах волн 473 и 580 nm и спектры люминесценции в диапазоне 440–725 nm нелегированного железом, но легированного теллуром исходного кристалла ZnSe.

Видно, что в кристалле есть дефекты неясной природы, но люминесцентные характеристики вне этих дефектов более-менее однородны и состоят из экситонной линии люминесценции с длиной волны 473 nm, широкой полосы с максимумом в районе 580 nm и особенностями в спектре (возможно, в результате наложения двух линий) в районе 630 nm. Эта линия похожа на линии, которые в работах [10,11] связывались с люминесценцией теллура. В дальнейшем будем также ассоциировать эту линию с теллуrom.

На рис. 6, *a, b* и 7, *a, b* приведены плоские карты люминесценции на длине волны 473 nm образцов № 1 и № 2 и их спектры люминесценции в разных областях кристаллов. В областях, удаленных от поверхности, с которой шло легирование на расстояние более 100 μm (т.е. там, где концентрация железа была невелика), спектры люминесценции и кристалла № 1, и кристалла № 2 похожи на спектр люминесценции нелегированного железом кристалла — наблюдается экситонная линия люминесценции и линия (линии) люминесценции, связанная (связанные) с теллуrom. Области кристаллов, еще более удаленные от поверхности, с которой шло легирование, имели сходные спектры люминесценции. Различие в спектрах люминесценции в кристаллах № 1 и № 2 состоит в несколько большей интенсивности люминесценции экситона в кристалле № 2.

Рассмотрим теперь люминесцентные характеристики этих кристаллов в областях с высокой концентрацией железа, т.е. тех частей кристаллов, в которых и регистрировалась ИККЛ.

В областях кристалла в образце № 1, находящихся на расстоянии примерно 30 μm от поверхности, с которой шло легирование (это зона регистрируемых преципитатов и концентрации по РФЛА примерно до 1–2 wt.%), люминесценция отсутствует во всем исследуемом диапазоне. Эта область не визуализируется с помощью ДФКМ. В отожженном кристалле в этой области наблюдается экситонная люминесценция и люминесценция в районе 715–725 nm. Эти линии наблюдались ранее [7,9] и идентифицировались как „красные“ линии. Также хорошо видны нелюминесцирующие двойниковые границы и преципитаты. Люминесценция наблюдается в областях, свободных от двойников и преципитатов. При увеличении расстояния от поверхности легирования в образце № 1 начинает появляться экситонная линия люминесценции, которая растет. На расстояниях больше 30–40 μm от поверхности, с которой шло легирование, появляется также широкая линия. Максимум интенсивности этой линии в этой части образца лежит в области 520 nm. По мере удаления от поверхности происходит смещение максимума интенсивности в область больших длин волн. Такие спектры наблюдались в [9,12] в кристаллах, легированных железом, и связывались с рекомбинацией неравновесных носителей через так называемые зеленые дефекты. В этих работах предполагалось, что эти дефекты входят в кристаллы в процессе их легирования железом. Проявляются также красные

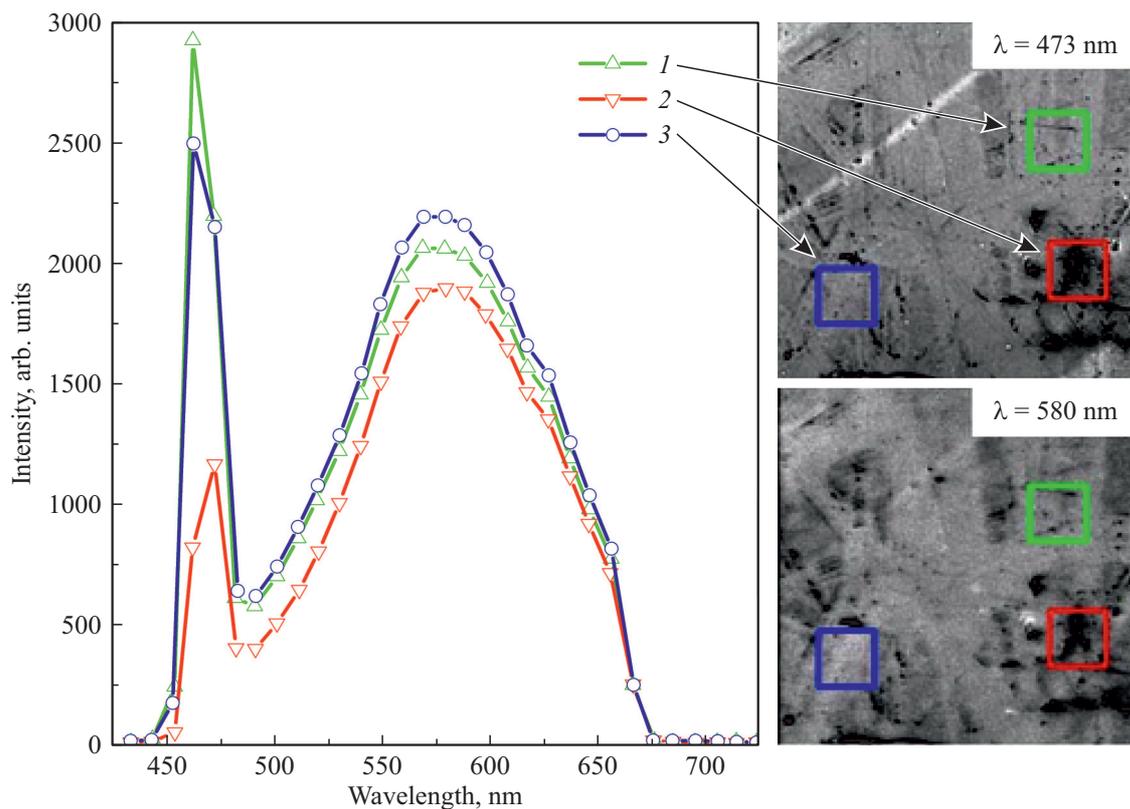


Рис. 5. Спектры люминесценции и плоские карты люминесценции кристаллов ZnSe:Te.

линии. Визуализация кристалла № 1 с помощью ДФКМ происходит только в зоне, расположенной от поверхности дальше  $50 \mu\text{m}$ , в которой отсутствуют выявляемые РМА преципитаты. В дальнейшем интенсивности экситонной и „примесной“ линий начинают расти и переходят в спектр для нелегированной зоны.

В случае кристалла № 2 практически во всей зоне области  $50\text{--}70 \mu\text{m}$  от поверхности легирования спектр люминесценции не меняется и состоит из экситонной линии и слабых красных линий. Это зона концентраций железа по РФА примерно до 1–2 wt.%. Затем происходит резкий рост экситонной и примесной люминесценции, который быстро переходит в спектр нелегированной области.

## Обсуждение результатов

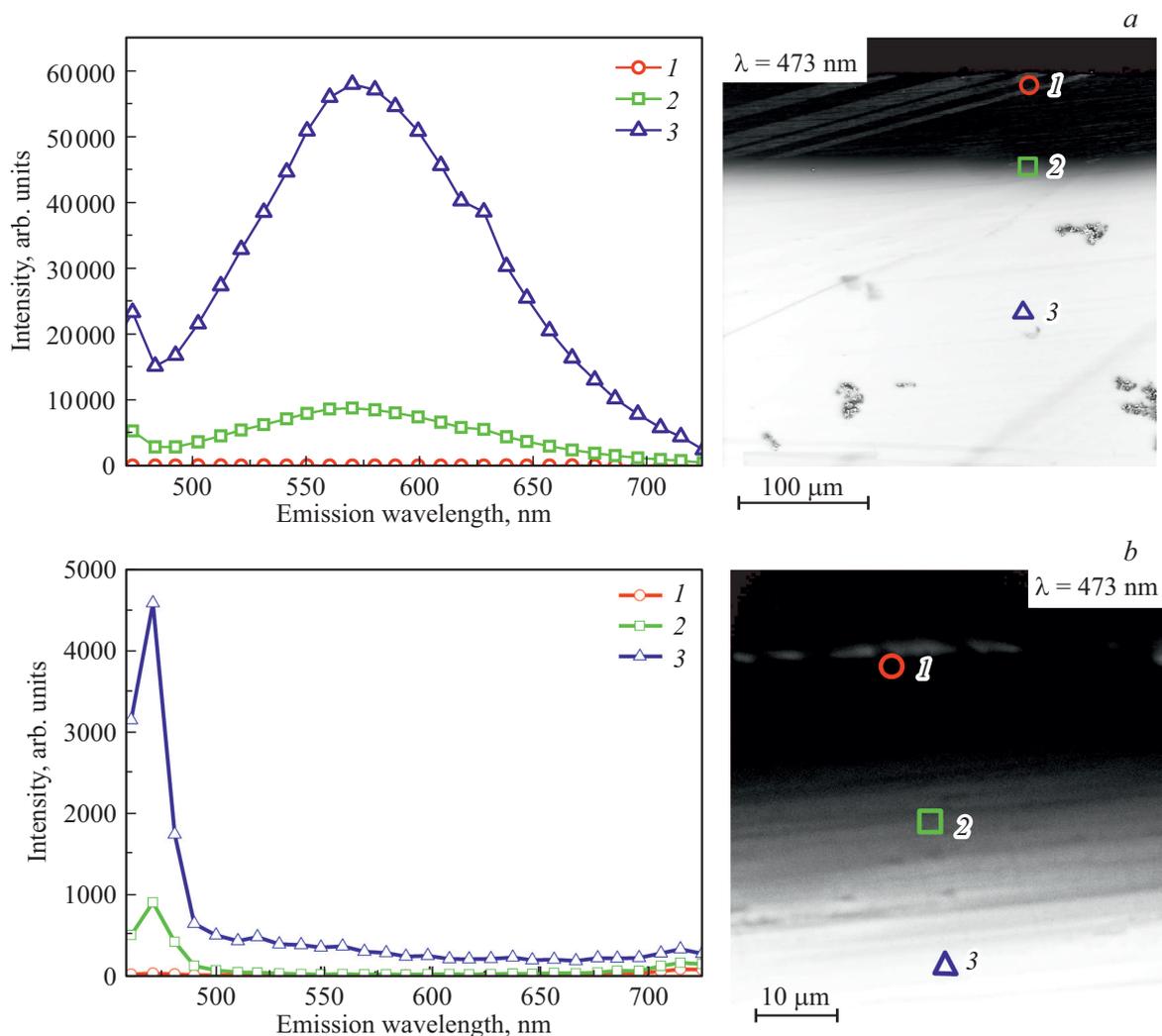
Полученные результаты позволяют утверждать следующее.

1. Значительная часть железа в исследуемых кристаллах находится в форме преципитатов. Концентрация железа, растворенного в решетке ZnSe, меньше в три-четыре раза и не превосходит 3–4 wt.%. В структурах с концентрацией железа, большей 5 wt.%, определяемой с помощью РФА, образуются колонии преципитатов, которые декорируют границы двойников.

2. Отжиг в цинке не приводит к качественному улучшению структуры сильнолегированных областей кристаллов.

3. В результате отжига в цинке в зоне с максимальной концентрацией железа происходит частичное восстановление экситонной люминесценции. Кроме того, обнаружено практическое отсутствие в этой зоне какой-либо люминесценции, связанной с примесно-дефектными центрами. Такая люминесценция наблюдается в аналогичной зоне образца № 1.

Эти результаты позволяют предположить, что спад интенсивности ИККЛ при увеличении концентрации железа связан в первую очередь не с образованием колоний преципитатов, а с наличием в этих областях кристаллов большого числа примесно-дефектных центров (например, „зеленых“ ПДЦ). В [10,11] предполагалось, что эти дефекты образуются либо на поверхности, с которой идет легирование, либо в области, непосредственно к ней прилегающей, и в дальнейшем диффундируют вглубь образца. Эти ПДЦ являются конкурирующими с ионами железа центрами взаимодействия как с первичными электронами, так и с генерируемыми либо ими, либо другими источниками неравновесных носителей тока. Отжиг в цинке очищает эту зону от этих центров, что приводит как к увеличению интенсивности ИККЛ, так и частичному восстановлению экситонной люминесценции при двухфотонном возбуждении носителей тока.



**Рис. 6.** Спектры люминесценции и плоская карта люминесценции на длине волны 473 nm образца из группы № 1: (a) удаленные от поверхности легирования области, (b) приповерхностная область.

По-видимому, концентрация этих ПДЦ велика в зоне, примыкающей к поверхности, откуда идет легирование. Возможно, именно эта область, а не поверхность кристалла является местом их зарождения. При увеличении расстояния от поверхности концентрация этих ПДЦ и соответственно их влияние на процессы взаимодействия неравновесных носителей тока с железом быстро падает. Поэтому эффективность отжига в цинке уменьшается, и он слабо влияет на интенсивность ИККЛ.

Таким образом, одним из основных направлений работы по получению кристаллов ZnSe:Fe, наиболее подходящих для создания инверсной населенности ионов железа с помощью их возбуждения горячими носителями тока, становится очистка рабочей зоны кристаллов от посторонних ПДЦ.

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 в рамках программы РАН „Перспективные физико-химические технологии специального назначения“.

### Финансирование работы

Финансовая поддержка работы осуществлялась грантом РФФИ 18-29-20048 „Исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК диапазона (4–5 μm) на основе кристаллов ZnSe, легированных железом, при формировании инверсной населенности в ионах активатора путем ударного возбуждения горячими электронами“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

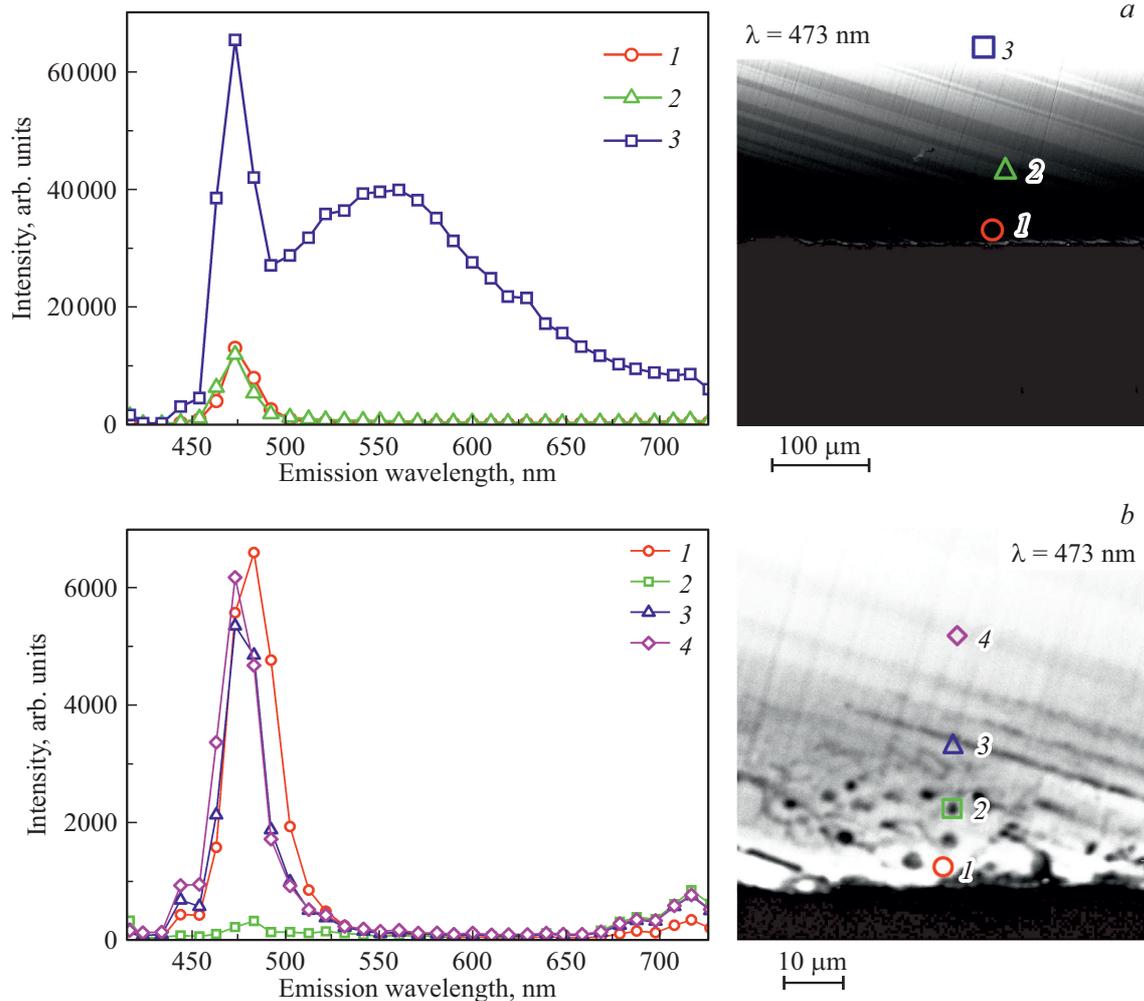


Рис. 7. Спектры люминесценции и плоская карта люминесценции на длине волны 473 nm образца из группы № 2: (а) удаленные от поверхности легирования области, (б) приповерхностная область.

## Список литературы

- [1] Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov D.V., Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Y.P., Akimov V.A., Voronov A.A. // IEEE J. Quantum Electronics. 2006. V. 42. N 9. P. 907.
- [2] Martyshkin D.V., Fedorov D.V., Mirov M., Moskalev I., Vasilyev S., Mirov S.B. // 2015 CLEO: OSA Technical Digest SF1F.2.
- [3] Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Rodin S.A., Savin D.V., Timofeeva N.A., Firsov K.N. // Quantum Electronics. 2015. V. 4. N 9. P. 823–827.
- [4] Kozlovsky V.I., Korostelin Y.V., Podmar'kov Y.P., Skasyrsky Y.K., Frolov M.P. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 740. P. 012006.
- [5] Gladilin A.A., Gulyamova E.S., Danilov V.P., Il'ichev N.N., Kalinushkin V.P., Odin I.N., Pashinin P.P., Rezvanov R.R., Sidorin A.V., Studenikin M.I., Chapnin V.A., Chukichev M.V. // Quantum Electronics. 2016. V. 46. N 6. P. 545–547.
- [6] Чукичев М.В., Чегнов В.П., Резванов Р.Р., Чегнова О.И., Калинушкин В.П., Гладиллин А.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. В. 202. С. 122–125.
- [7] Калинушкин В.П., Клечковская В.В., Клевков Ю.В., Чукичев М.В., Резванов Р.Р., Ильичев Н.Н., Орехов А.С., Уваров О.В., Миронов С.А., Гладиллин А.А., Чапнин В.А. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 111–116.
- [8] Kalinushkin V.P., Uvarov O.V., Gladilin A.A. // J. Electronic Materials. 2018. V. 47. N 9. P. 5087–5091. doi 10.1007/s11664-018-6393-4
- [9] Гладиллин А.А., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Студеникин М.И., Уваров О.В., Чапнин В.А., Туморин В.В., Новиков Г.Г. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 1. С. 5–12.
- [10] Baltramiejunas R., Ryzhikov V.D., Gavryushin V., Kazlauskas A., Raciukaitis G., Silin V.I., Juodzbalis D., Stepankevicius V. // J. Lumin. 1992. V. 52. P. 71–81.
- [11] Морозова Н.К., Назарова Л.Д., Каретников И.А., Галстян В.Г., Гальчинецкий Л.П., Рыжиков В.Д., Голованова О.Р. // ФТП. 1995. Т. 29. В. 9. С. 1.
- [12] Балабанов С.С., Гавришук Е.М., Гладиллин А.А., Иконников В.Б., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Миронов С.А., Савин Д.В., Студеникин М.И., Тимофеева Н.А., Уваров О.В., Чапнин В.А. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 459–468.