

# Люминесцентные характеристики легированного хромом с помощью высокотемпературной диффузии CVD–ZnSe

© В.П. Калинушкин<sup>1</sup>, А.А. Гладилин<sup>1</sup>, О.В. Уваров<sup>1</sup>, С.А. Мионов<sup>1,¶</sup>, Н.Н. Ильичев<sup>1</sup>,  
М.И. Студеникин<sup>1</sup>, М.С. Сторожевых<sup>1</sup>, Е.М. Гаврищук<sup>2</sup>, В.Б. Иконников<sup>2</sup>, Н.А. Тимофеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
603951 Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: sa.mironov@kapella.gpi.ru

Поступила в Редакцию 1 июня 2022 г.

В окончательной редакции 22 августа 2023 г.

Принята к публикации 28 августа 2023 г.

Методом двухфотонной конфокальной микроскопии в спектральном диапазоне 0.44–0.73 мкм исследовано пространственное распределение люминесцентных характеристик CVD-ZnSe, легированного хромом с помощью НР-процесса. Установлено, что в результате этого процесса в кристалле образуются четыре типа примесно-дефектных центров. Показано, что в их образовании участвуют точечные центры, которые образуются в зоне легирования и диффундируют в глубь кристалла. Делаются предположения о природе этих точечных центров.

**Ключевые слова:** селенид цинка, двухфотонная конфокальная микроскопия, полупроводники, дефекты.

DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56477.3886

## 1. Введение

Поликристаллы селенида цинка, выращенные химическим осаждением из газовой фазы (CVD-ZnSe) и легированные ионами  $Fe^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  высокотемпературной диффузией, применяются в качестве активных сред ИК-лазеров (2–5 мкм) [1–3]. В настоящее время достигнуты высокие генерационные характеристики лазеров, с использованием полупроводниковых кристаллов  $Fe^{2+}:ZnSe$  и  $Cr^{2+}:ZnSe$  [4,5]. Однако дальнейшее масштабирование выходных характеристик таких лазеров ограничивается рядом причин. Критические характеристики этих сред — оптическое пропускание, поглощение и люминесценция — зависят не только от природы и концентрации легирующего компонента и его распределения в матрице, но в значительной степени от характера собственных или примесных дефектов основного материала. Такие несовершенства определяются условиями выращивания кристаллов, а также их последующей высокотемпературной обработкой, применяемой для легирования ионами переходных металлов.

Таким образом, исследование природы дефектов и закономерностей их формирования на всех стадиях изготовления оптически активной среды является необходимым этапом при разработке оптимальной технологии лазерных элементов  $Fe^{2+}(Cr^{2+}):ZnSe$ .

Люминесценция является одним из широко используемых методов изучения примесно-дефектного состава полупроводников. Поэтому большой интерес вызывают исследования пространственного распределения люминесцентных характеристик легированных кристаллов. Эффективным методом исследования пространственного распределения люминесцентных характеристик является двухфотонная конфокальная микроскопия (ДФКМ).

Эта методика дает возможность регистрировать спектры фотолюминесценции (ФЛ) не только на поверхности, но и в объеме исследуемого образца, и позволяет соотносить характер изменения центров ФЛ поликристалла ZnSe с концентрационным профилем легирующего элемента [6,7]. При помощи метода ДФКМ выявлено, что диффузионное легирование CVD-ZnSe ионами  $Fe^{2+}$  приводит к формированию дополнительных примесно-дефектных центров (ПДЦ), образованных на точечных дефектах [8–10]. При этом регистрируются области с повышенной интенсивностью люминесценции (ОПИЛ) этих ПДЦ, имеющие форму полос, ширина которых порядка сотен мкм и зависит от времени отжига. Данные полосы параллельны плоскости, с которой осуществлялось легирование. В работах [8,11] представлены первые результаты использования ДФКМ для исследования поликристаллов  $Cr^{2+}:ZnSe$ . В частности, в работе [11] сообщалось, что схожие с ОПИЛ области наблюдались и в кристаллах ZnSe, легированных хромом. Данная статья является продолжением этих работ.

## 2. Методика эксперимента

Для изучения пространственного распределения ФЛ были использованы образцы высокочистого и легированного хромом с поверхности из пленки в условиях горячего изостатического прессования (НР-обработка) CVD-ZnSe. Начальные образцы имели форму параллелепипедов размером  $15 \times 10 \times 5$  мм. Пленка хрома наносилась путем электронно-лучевого испарения с одной стороны образца. Использовались следующие режимы НР-обработки:  $P = 1000$  атм,  $t = 28–38.5$  ч,

$T = 1240\text{--}1250^\circ\text{C}$ . Перед измерениями поверхности образцов механически полировались абразивным алмазным синтетическим порошком.

Исследования методом ДФКМ проводились на конфокальном микроскопе фирмы Carl Zeiss LSM 710 NLO. Двухфотонное возбуждение осуществлялось лазером с перестраиваемой длиной волны в диапазоне  $0.71\text{--}1.05\ \mu\text{м}$  (в данной работе использовалось излучение с длиной волны  $0.8\ \mu\text{м}$ ). Длительность импульса составляла  $150\ \text{фемтосекунд}$ , частота —  $80\ \text{МГц}$ , максимальная средняя мощность —  $0.5\ \text{Вт}$ . Спектры люминесценции регистрировались при комнатной температуре в диапазоне  $440\text{--}725\ \text{нм}$  со спектральным разрешением  $10\ \text{нм}$ . Используемое оборудование позволяет снимать „плоские“ и „объемные“ карты люминесценции в указанном спектральном диапазоне на расстояниях от поверхности до  $3\ \text{мм}$ . Подробное описание методики приведено в работах [6,7].

В данной работе изучались образцы селенида цинка, легированные хромом. Исследование проводилось со скола, перпендикулярного поверхности, с которой шло легирование. Концентрация  $\text{Cr}^{2+}$  изменялась вдоль поверхности скола. Данная схема эксперимента позволяет измерять зависимость концентрации  $\text{Cr}^{2+}$  от расстояния от поверхности легирования, а также зависимость интенсивности люминесценции от концентрации  $\text{Cr}^{2+}$ , исключая влияние высокодефектной области поверхности кристалла.

Распределение концентрации активных ионов  $\text{Cr}^{2+}$  вдоль направления диффузионного потока рассчитывали на основе данных о поглощении излучения на длине волны  $1.7\ \mu\text{м}$ . Для этого использовался ИК-микроскоп HYPERION 2000 в комбинации с ИК-фурье-спектрометром Tensor-27 (Bruker). Подробное описание методики сканирования представлено в работах [12,13].

В данной статье исследуется предположение, что спектр ФЛ, полученный с помощью ДФКМ, состоит из нескольких сложенных линий, что существенно затрудняет интерпретацию результатов, в частности пространственное распределение полос ФЛ. В данной работе предложен способ разложения спектра на линии, в котором учитывалось пространственное распределение спектральных линий и влияние границ зерен кристалла на это распределение, а также зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки и поведения.

Пространственное распределение интенсивности выделенных спектральных линий было построено по  $20$  точкам. Размер точки был  $\sim 30 \times 30\ \mu\text{м}$ , шаг —  $200\ \mu\text{м}$ . Исходный спектр ФЛ был получен с помощью ДФКМ на глубине  $200\ \mu\text{м}$  от поверхности скола, чтобы исключить влияние поверхности поликристалла.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *b* и *d* приведены „плоские“ карты ФЛ на длинах волн  $473\ \text{нм}$  (*b*) и  $521\ \text{нм}$  (*d*), зарегистрированные в образце исходного CVD-ZnSe на глубине  $100\ \mu\text{м}$ .

Люминесцентный контраст позволяет визуализировать поликристаллическую микроструктуру ZnSe с размером зерен  $\sim 20\text{--}50\ \mu\text{м}$ . Интенсивность люминесценции внутри зерен существенно различалась. Границы зерен обычно характеризовались низкой интенсивностью ФЛ. Однако наблюдались области границ зерен с высокой интенсивностью ФЛ в спектральном диапазоне от  $480$  до  $725\ \text{нм}$ , так называемом примесно-дефектном диапазоне. Спектры были получены из областей, выделенных на „плоской“ карте (рис. 1, *b* и *d*). Линейные размеры выделенной области на „плоской“ карте рис. 1, *b*  $\sim 100\ \mu\text{м}$ .

На рис. 1, *d* выделены область диаметром  $\sim 10\ \mu\text{м}$  с высокой интенсивностью ФЛ примесно-дефектного диапазона (яркие точки) и область диаметром  $100\ \mu\text{м}$ , содержащие яркие точки.

При „интегральной“ регистрации ФЛ (с области диаметром  $\sim 100\ \mu\text{м}$ ) в спектрах доминирует линия излучения  $463\text{--}473\ \text{нм}$  (рис. 1, *a*, кривые 1–3), которая в работах [8,9] ассоциировалась с излучением экситона, и присутствует слабая по интенсивности (в  $\sim 500$  раз слабее) люминесценция ПДЦ — широкая полоса с максимумом интенсивности вблизи  $521\ \text{нм}$  и длинноволновым хвостом до  $620\ \text{нм}$ . Также наблюдаются более слабые (на грани чувствительности аппаратуры) по интенсивности линии ФЛ в диапазоне от  $620$  до  $725\ \text{нм}$ , так называемые „красные линии“ (см. вставку на рис. 1, *a*).

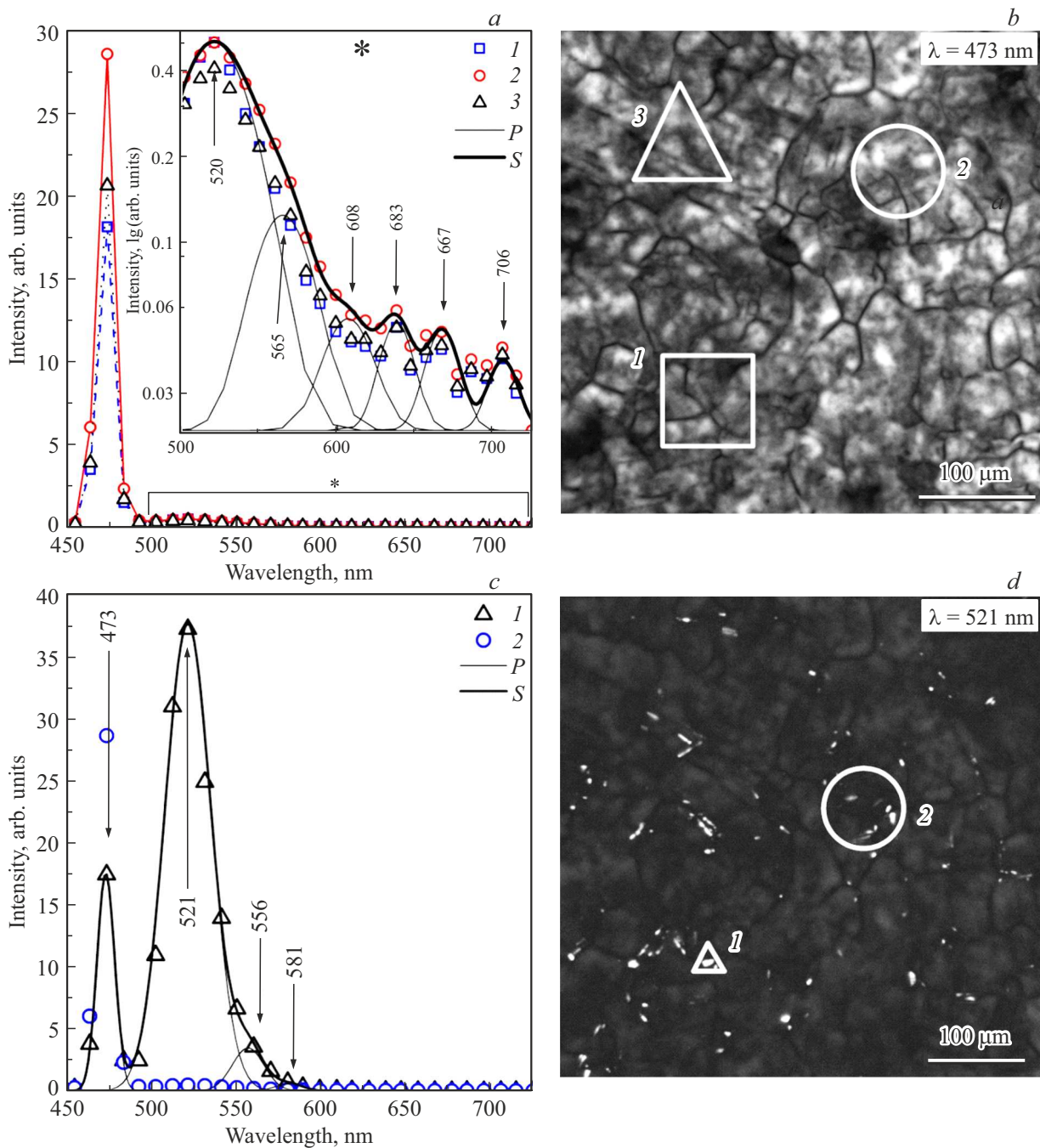
Кривая *S* (толстая сплошная линия) является сложением кривых *P* (сплошные линии) с гауссовым профилем и максимумами около  $521, 565, 608\ \text{нм}$ , а также в диапазоне красных линий —  $638, 667$  и  $706\ \text{нм}$ .

Состав спектра, представленного на рис. 1, *c*, не отличается от выше рассмотренных областей. При этом на спектре, полученном из области 1 (рис. 1, *d*), доминирует полоса ФЛ с максимумом около длины волны  $521\ \text{нм}$  (рис. 1, *b*) и длинноволновым хвостом до  $580\ \text{нм}$ . Данную полосу *S* можно представить как сумму линий *P* с длинами волны  $520, 556\ \text{нм}$  и менее интенсивной —  $581\ \text{нм}$ .

В той же области линия ФЛ с максимумом около длины волны  $473\ \text{нм}$ , ассоциированная с экситонным излучением, по интенсивности слабее примесной ФЛ в диапазоне  $500\text{--}580\ \text{нм}$ .

Отметим, что наличие ярких точек слабо влияет на спектр ФЛ, полученный из области, размером  $100\ \mu\text{м}$  (рис. 1, *c* и *d*). Люминесцентные характеристики исследуемых поликристаллов в макроскопическом масштабе были достаточно однородны. Эти результаты были типичны для всех исследованных в данной работе образцов нелегированного CVD-ZnSe.

На рис. 2 представлены результаты, полученные на образце  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ . Пространственные распределения ФЛ (рис. 2, *a–f*, сплошная линия) получены из плоских карт (рис. 2, *g–l*) на длинах волн  $473, 483, 500, 560, 628$  и  $715\ \text{нм}$  соответственно. На графиках показаны пространственные распределения линий на соответствующих длинах волн, полученные из разложения спектра (рис. 2, *a–f*, кружки), а также диффузионный concentra-

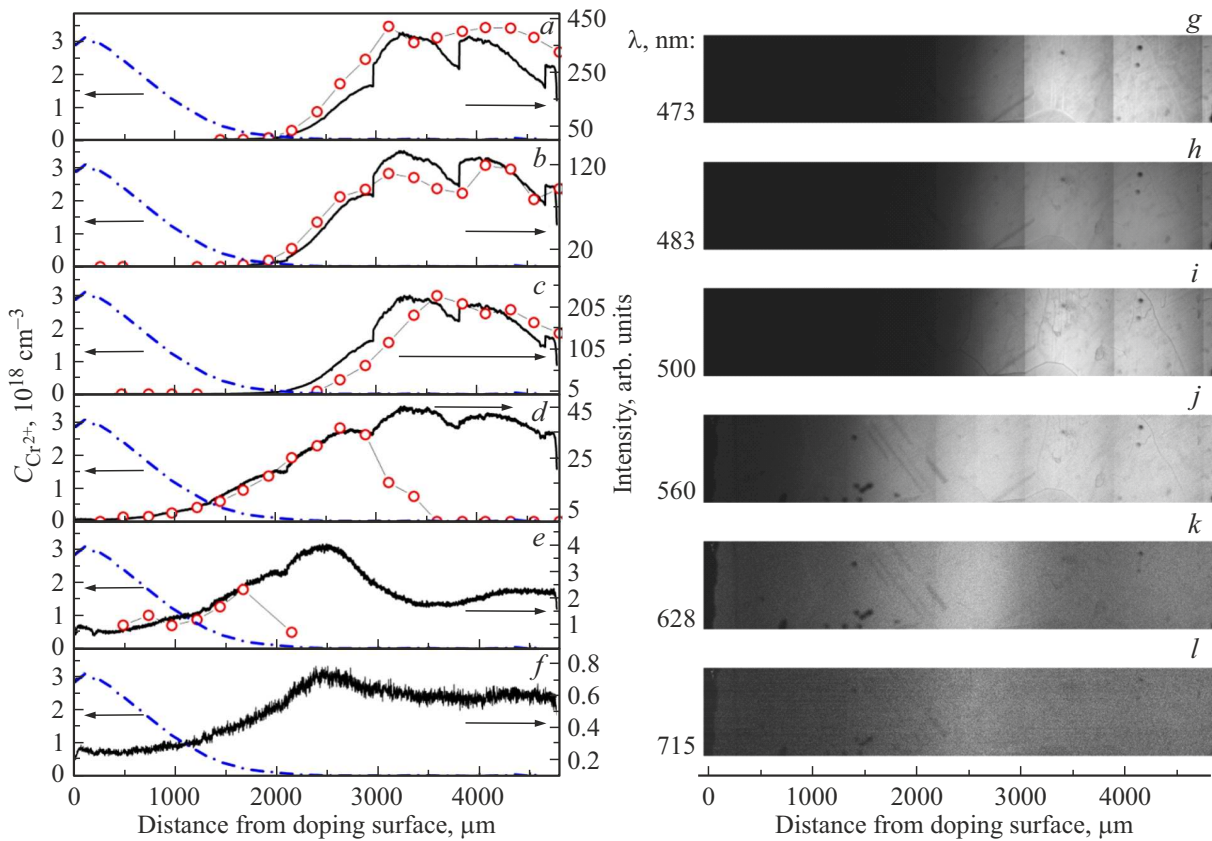


**Рис. 1.** Спектры ФЛ (а) и (с), зарегистрированные в областях образца (на глубине 100 мкм от поверхности кристалла), указанных на „плоских“ картах (b) и (d) соответственно. „Плоские“ карты получены на длинах волн 473 нм (b) и 521 нм (d). На спектрах ФЛ показаны экспериментальные результаты (открытые символы), рассчитанные спектральные линии, как результат разложения экспериментального спектра (тонкие сплошные линии), и сумма рассчитанных спектральных линий (толстые сплошные линии). На вставке (а) показана увеличенная часть спектра в диапазоне от 500 до 725 нм.

ционный профиль ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . (рис. 2, а–f, штрихпунктирная линия).

Согласно приведенным зависимостям легированный образец  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  можно разделить на три условные зоны (рис. 3, а): зона I от поверхности легирования до 2000 мкм, зона II от 2000 до 3000 мкм и зона III от 3000 до 4500 мкм.

На рис. 3, b приведены спектры ФЛ (открытые точки), зарегистрированные в соответствующих областях 1–7, показанных на „плоской“ карте. На рис. 3, b (графики 1–3) показаны спектры, зарегистрированные в зоне I. Также приведены разложения спектров на линии (штрихованная линия). Концентрация  $\text{Cr}^{2+}$  уменьшается с  $3 \cdot 10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 2.** Пространственные распределения ФЛ (сплошная кривая, правая Y-ось) образца ZnSe:Cr, полученные со всей площади „плоских“ карт на длинах волн 473 (*a, g*), 483 (*b, h*), 500 (*c, i*), 560 (*d, j*), 628 (*e, k*) и 715 нм (*f, l*). На графиках (*a–f*) показаны пространственные распределения спектральных линий, полученных при разложении спектра (кружки, правая Y-ось). Также продемонстрировано распределение концентрации ионов Cr<sup>2+</sup> (штрихпунктирная кривая, левая Y-ось).

При удалении от поверхности легирования интенсивность широкой полосы начинает расти более чем на порядок, а максимум смещается в коротковолновую часть (рис. 3, *a*, графики 2 и 3). В сторону коротких длин волн сдвигается и левое крыло широкой полосы (закрывая, возможно, слабые линии, наблюдаемые ранее в этом диапазоне). Интенсивность люминесценции красных линий осталась на прежнем уровне. Широкая полоса разлагается на две линии с гауссовым профилем с максимумами 560–580 и 618 нм (линии 560 и 618 нм). При увеличении расстояния от поверхности интенсивность линии 560 нм растет намного быстрее, чем 618 нм, в  $\sim 8$  и  $\sim 2$  раза соответственно (рис. 2 и 3, *b* (1–3)). В результате происходит сдвиг максимума общего пика и сдвиг его коротковолнового края.

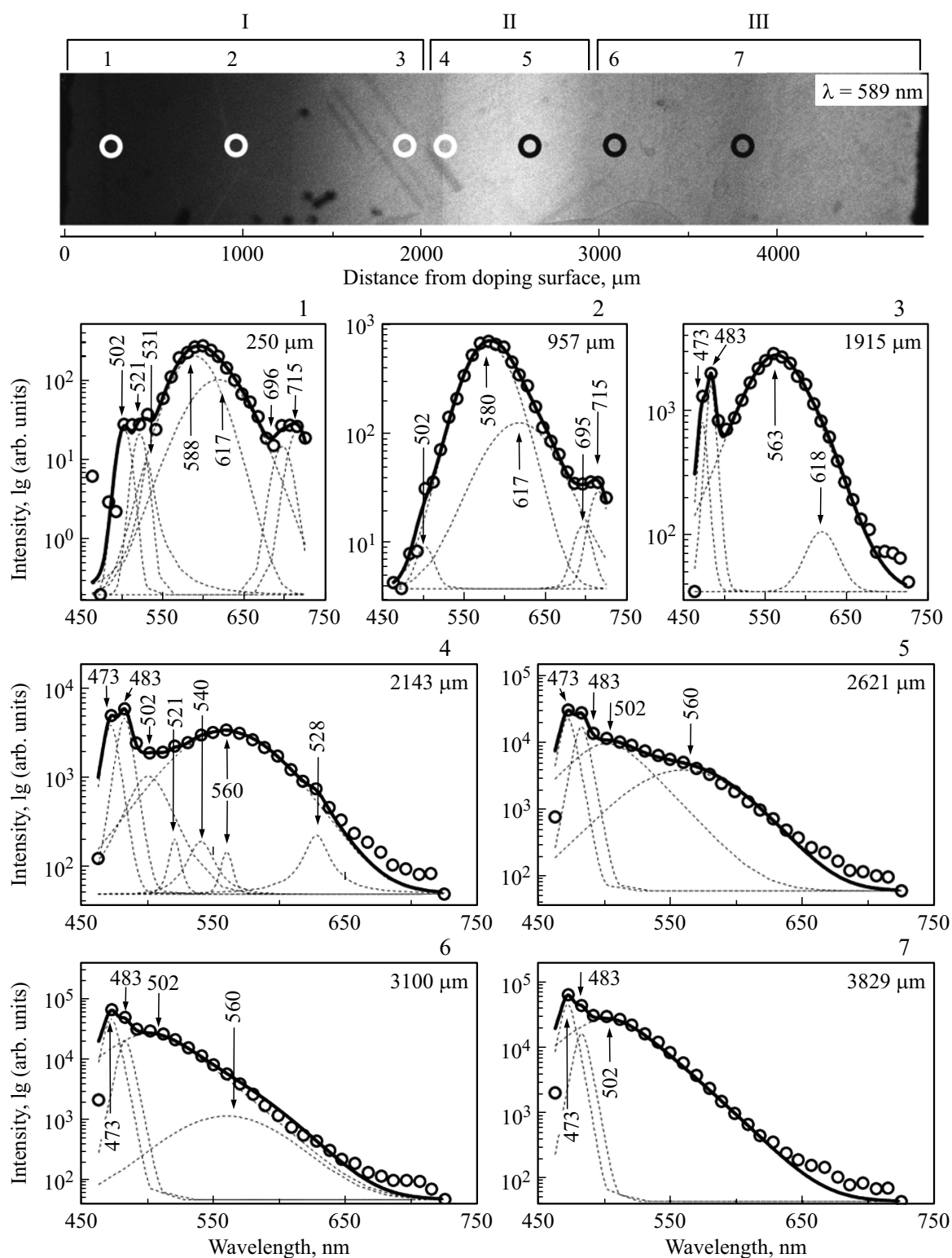
Спектр ФЛ, полученный в точке 1, которая находится вблизи поверхности легирования, представляет собой широкую полосу в диапазоне от 540 до 660 нм (рис. 3, *b*, график 1). Также здесь наблюдается слабая люминесценция в районе 500 нм и в диапазоне от 680 до 725 нм (красные линии).

К концу зоны I максимум интенсивности ФЛ расположен на длинах волн в районе 560 нм, и появляется свечение в области спектра 465–485 нм (рис. 3, *b*, график 3). Полосу ФЛ 465–485 нм можно разложить

двумя узкими линиями с гауссовым профилем и максимумами в районе 473 и 483 нм. Люминесценция в области 500 нм у края зоны I разлагается слабыми (на уровне шума) линиями с максимумами 502, 521 и 531 нм, а в районе красного свечения — линиями с максимумами 696 и 715 нм.

В зоне II концентрация хрома падает ниже порога обнаружения. Спектры ФЛ этой зоны и их разложение приведены на рис. 3, *b* (4, 5). Видно, что интенсивность ФЛ линий 473, 483 и 560 нм быстро растет. Линия 618 нм не наблюдается в спектрах, регистрируемых на расстояниях  $> 2200$  мкм от поверхности легирования. Ее отсутствие может быть связано с тем, что интенсивность длинноволнового хвоста линии 560 нм стала больше интенсивности линии 618 нм. Кроме того, в середине зоны II начинает появляться часть спектра, которая аппроксимируется линией с максимумом 502 нм. Ее интенсивность также быстро растет с увеличением расстояния от поверхности. Интенсивность красных линий немного растет (рис. 2, *e, f*), но на спектрах ФЛ, приведенных на рис. 3, *b* (4, 5), они не детектируются из-за относительно малой интенсивности.

В зоне III регистрируется присутствие Cr<sup>2+</sup> на уровне порога чувствительности аппаратуры. Это, скорее всего, от неконтролируемого загрязнения.



**Рис. 3.** *a* — „плоская“ карта ФЛ ZnSe:Cr на длине волны 589 нм, разделенная на зоны I, II, III. *b* — спектры ФЛ, зарегистрированные в областях на расстоянии 250 (1), 957 (2), 1915 (3), 2143 (4), 2621 (5), 3100 (6) и 3829 мкм (7) от поверхности легирования, указанные на „плоской“ карте (*a*). На спектрах показаны экспериментальные результаты (кружки), рассчитанные спектральные линии как результат разложения экспериментального спектра (штриховая кривая) и сумма рассчитанных спектральных линий (толстая сплошная кривая).

Спектры ФЛ (кружки) этой зоны и их разложения (штрихованная линия) приведены на рис. 3, *b* (6, 7). Спектр люминесценции разлагается на четыре основные линии 473, 483, 450 и 560 нм. Интенсивности линий 473 и 483 нм примерно постоянны с возможным небольшим спадом у края образца. Интенсивность ФЛ линии 560 нм быстро уменьшается при увеличении расстояния от поверхности, с которой шло легирование, и, начиная с глубины  $\sim 3500$  мкм, ее сложно отделить от „хвоста“ линии 502 нм. Максимум интенсивности линии 502 нм находится на расстоянии  $\sim 3000$  мкм от поверхности легирования, затем начинается спад (рис. 2, *c* и 3, *b* (6, 7)). Интенсивность красных линий не изменяется (рис. 2, *f*).

Видно, что пространственные распределения интенсивностей ФЛ, наблюдаемые экспериментальным путем, близки к аналогичным зависимостям спектральных линий 473, 483 и 502 нм, полученных с помощью математической обработки данных. Пространственные зависимости интенсивности этих линий близки, и на них практически не влияют другие линии (560 и 618 нм). Возможно, небольшой спад интенсивности ФЛ экспериментально снятых зависимостей на длинах волн 473 и 483 нм у края образца связан со спадом интенсивности люминесценции линии 500 нм и ее коротковолнового крыла.

Ситуация с пространственными зависимостями на длинах волн 570 и 630 нм сложнее. В эксперименте наблюдается максимум пространственного распределения люминесценции на длине волны 630 нм на расстоянии 2300 мкм от поверхности легирования. Там же находится максимум распределения интенсивности линии 560 нм (рис. 2, *d* и *e*). Это связано с тем, что в спектральном диапазоне  $> 600$  нм влияние линии 500 нм минимизировано, тогда как в районе 560 нм оно достаточно велико. Так, интенсивность линии 500 нм может превосходить интенсивность линии 560 нм в 2 раза.

Интенсивность же линии 618 нм практически на всем пространстве меньше интенсивности линии 560 нм. В результате на длинах волн  $\sim 630$  нм регистрируется максимум интенсивности длинноволнового края линии 560 нм.

Отдельного внимания требует изучение характера распределения интенсивности ФЛ разных длин волн в области границ зерен  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ , которые хорошо визуализируются на „плоских“ картах ФЛ (рис. 2). Видно, что вокруг зерен на длинах волн 473 нм (рис. 2, *g*) наблюдается область с повышенной интенсивностью ФЛ, на длинах волн 483 нм (рис. 2, *h*) — либо контраст существенно уменьшается, либо граница зерна регистрируется как узкая линия с пониженной интенсивностью ФЛ. На длине волны 500 нм (рис. 2, *i*) граница зерен выглядит как область с пониженной интенсивностью ФЛ (темная область). Контраст границ зерен на длине волны 560 нм (рис. 2, *j*) в области кристалла на глубине до 2200 мкм (т.е. там, где надежно регистрируется линия 560 нм) отсутствует и начинает появляться на больших расстояниях от поверхности легирования, показывая слабую интенсивность ФЛ. На длинах волн 630 и 715 нм

(рис. 2, *k* и *l*) люминесцентный контраст на границах зерен отсутствует по всему образцу.

Наблюдаемая разница в люминесценции границ зерен на длинах волн 473 и 483 нм свидетельствует о различной природе центров, ответственных за это свечение. Это подтверждается результатами работы [14], где было показано, что интенсивности ФЛ линий с длинами волн 473 и 483 нм имеют разную зависимость от мощности накачки. Так, интенсивность ФЛ линии 473 нм была пропорциональна 4-й степени мощности накачки, а линии 483 нм 2-й степени этой мощности. В соответствии с данными работы [15] это означает, что линия 473 нм обусловлена рекомбинацией экситонов, а линия 483 нм — рекомбинацией через ПДЦ. Таким образом, предлагаемое разложение люминесценции в спектральном диапазоне 465–485 нм на две линии обосновано.

Разложение спектров в диапазоне 490–660 нм на три линии подтверждается следующими фактами. Из спектров и люминесценции границ зерен видно, что люминесценция в зонах II и III в диапазонах спектра 490–540 нм и 600–725 нм определяется ПДЦ разной природы. ПДЦ, образующие линию 500 нм (ПДЦ-500), по-видимому, захватываются границами зерен. Поэтому вокруг них образуется область с пониженной концентрацией этих ПДЦ, и, как следствие, пониженная интенсивность ФЛ в диапазоне 490–540 нм.

ПДЦ, образующие линии 560 нм (ПДЦ-560) и 618 нм (ПДЦ-618), по-видимому, не связаны с границами зерен. Поэтому в спектральном диапазоне  $> 570$  нм, где влияние линии 500 нм понижено, контраста на границах зерен не наблюдается. Разложение спектров ФЛ в зоне I на две линии необходимо, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемый сдвиг люминесценции в коротковолновую область.

Полученные результаты показывают, что излучение ФЛ в кристаллах  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  на длинах волн 473 и 483 нм, как и в случае легирования  $\text{Fe}^{2+}$  [9,10], подавляется в зоне с высокой концентрацией ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и регистрируется в частях кристалла, в которых содержание допанта меньше чувствительности используемой. Такое влияние  $\text{Cr}^{2+}$  наблюдалось и в предыдущих исследованиях [16–18].

Пространственное распределение интенсивности линии ФЛ с длиной волны 560 нм приводит к образованию ОПИЛ с максимумом на глубине 2300 мкм. Пространственное распределение интенсивности линии ФЛ с длиной волны 500 нм приводит к образованию ОПИЛ с максимумом на глубине 3800 мкм. Обе ОПИЛ имеют пространственную ширину  $\sim 500$ –600 мкм. Пространственное распределение интенсивности линии ФЛ с длиной волны 483 нм не образует ОПИЛ в данном образце. Ее интенсивность на расстоянии 3000 мкм от поверхности легирования выходит, скорее всего, на плато. Небольшой спад в конце зоны III (у поверхности, противоположной поверхности легирования) может быть связан с загрязнением этой зоны хромом или

влиянием спада интенсивности линии ФЛ на длине волны 500 нм. Линия ФЛ на длине волны 618 нм наблюдается в части кристалла с высокой концентрацией хрома  $C_{Cr}^{2+} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Однако интенсивность люминесценции линии 618 нм с концентрацией хрома не коррелирует. Красные линии регистрировались и в исходном материале. В исследуемом в данной работе образце  $Cr^{2+}:ZnSe$  они надежно фиксируемого ОПИЛ не образуют, в отличие от легированного кристалла  $CVD-ZnSe:Fe$ .

Отметим, что в исходных поликристаллах линии 483, 500 и 618 нм не наблюдались. Линия с максимумом интенсивности 560 нм в исходном  $CVD-ZnSe$  регистрируется, однако интенсивность ее люминесценции очень мала (на  $\sim 2$  порядка меньше интенсивности люминесценции линии 560 нм в  $Cr^{2+}:ZnSe$ ). Таким образом, можно утверждать, что в результате диффузионного легирования  $CVD-ZnSe$  хромом в условиях НР в поликристаллах образуются ПДЦ, приводящие к формированию в спектре ФЛ следующих линий: 483 нм (ПДЦ-483), 500 нм (ПДЦ-500), 560 нм (ПДЦ-560), 618 нм (ПДЦ-618). При этом линии 560 и 500 нм образуют стандартные ОПИЛ. Следовательно, можно сделать вывод, что ПДЦ-560 и ПДЦ-500 образуются, как и в случае с  $Fe^{2+}:ZnSe$ , в приповерхностных слоях образца, откуда идет диффузионный поток допанта, и затем он диффундирует в глубь образца. Однако в  $Fe^{2+}:ZnSe$  ОПИЛ образуют линии с максимумами вблизи 540 нм и красные линии. Таким образом, процессы легирования железом в атмосфере Ar (1 атм) при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и процессы легирования хромом в условиях НР-обработки приводят к существенно разным результатам в составе ПДЦ.

Линии с максимумами интенсивности 500 и 560 нм наблюдались в работе [19] и связывались с ПДЦ с избытком селена. Это позволяет предполагать, что легирование хромом кристаллов  $CVD-ZnSe$  в условиях НР-обработки приводит к образованию избыточного селена в слоях образца, граничащих с источником легирующей примеси. Это приводит к диффузии собственных дефектов (межузельного селена и вакансий цинка) в объем кристалла, их взаимодействию с остаточными примесями и образованию ПДЦ-500 и ПДЦ-560.

Природу и реальное пространственное распределение ПДЦ-483 определить не удастся. Возможно, что ПДЦ-483 распределены по образцу относительно равномерно, но при этом рекомбинация через них (как и люминесценция экситонов с длиной волны 473 нм) подавлена в зоне I из-за высокой концентрации в ней ионов  $Cr^{2+}$ , а также ПДЦ-500 и ПДЦ-560.

#### 4. Заключение

В заключение сформулируем кратко основные результаты и выводы из проделанной работы.

1. В результате диффузионного легирования  $CVD-ZnSe$  ионами  $Cr^{2+}$  в условиях НР-обработки

( $T = 1200^\circ\text{C}$ ) в поликристалле образуется, как минимум, четыре новых типа ПДЦ: ПДЦ-483, ПДЦ-500, ПДЦ-560, ПДЦ-618.

2. Дефекты, входящие в состав двух центров ПДЦ-500 и ПДЦ-560, образуются в зоне легирования и диффундируют в глубь кристалла.

3. Приповерхностная область кристалла, из которой идет легирование, имеет повышенную концентрацию селена. Скорее всего, ПДЦ-500 и ПДЦ-560 связаны с вакансиями цинка и междузельным селеном.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0024-2019-0001. Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Аналитический центр ИОФ РАН“.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] S.B. Mirov, V.V. Fedorov, D. Martyshkin, I.S. Moskalev, M. Mirov, S. Vasilyev. *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.*, **21** (1), 1601719 (2015). [10.1109/JSTQE.2014.2346512](https://doi.org/10.1109/JSTQE.2014.2346512)
- [2] S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, D. Martyshkin, V. Fedorov, S. Mirov, V. Gapontsev. *Proc. SPIE*, **10193**, 101930U (2017).
- [3] S.V. Kurashkin, O.V. Martynova, D.V. Savin, E.M. Gavri-shchuk, S.S. Balabanov, V.B. Ikonnikov, V.V. Sharkov. *Phys. Lett.*, **16** (17), 075801 (2019). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab21cd>
- [4] A.E. Dormidonov, K.N. Firsov, E.M. Gavri-shchuk, V.B. Ikonnikov, S.Y. Kazantsev, I.G. Kononov, T.V. Kotereva, D.V. Savin, N.A. Timofeeva. *Appl. Phys. B*, **122**, 211 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6489-6>
- [5] M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, Ya.K. Skasyrsky. *Laser Phys.*, **29** (8), 085004 (2019). <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2be3>
- [6] V.P. Kalinushkin, O.V. Uvarov, A.A. Gladilin. *J. Electron. Mater.*, **47** (9), 5087 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6393-4>
- [7] В.П. Калинушкин, О.В. Уваров. *ЖТФ*, **86** (12), 119 (2016).
- [8] Е.М. Гавришук, А.А. Гладиллин, В.П. Данилов, В.Б. Иконников, Н.Н. Ильичев, В.П. Калинушкин, А.В. Рябова, М.И. Студеникин, Н.А. Тимофеева, О.В. Уваров, В.А. Чапнин. *Неорг. матер.*, **52** (11), 1180 (2016). <https://doi.org/10.7868/S0002337X16110014>
- [9] С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, А.В. Гладиллин, В.Б. Иконников, Н.И. Ильичев, В.П. Калинушкин, С.А. Миронов, Д.В. Савин, М.И. Студеникин, Н.А. Тимофеева, О.В. Уваров, В.А. Чапнин. *Неорг. матер.*, **55** (5), 459 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0002337X19050014>
- [10] V. Kalinushkin, O. Uvarov, S. Mironov, K. Nartov, N. Il'ichev, M. Studenikin, E. Gavri-shchuk, N. Timofeeva, S. Rodin, A. Gladilin. *J. Luminesc.*, **231**, 117795, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117795>

- [11] A. Gladilin, O. Uvarov, S. Mironov, N. Timofeeva, E. Gavrischuk, V. Kalinushkin. *Acta Phys. Polon. A*, **136** (4), 637 (2019). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.637>
- [12] K.N. Firsov, E.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov, S.Yu. Kazantsev, I.G. Kononov, S.A. Rodin, D.V. Savin, N.A. Timofeeva. *Laser Phys. Lett.*, **13** (1), 015001 (2016). <https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/1/015001>
- [13] Т.В. Котерева, В.Б. Иконников, Е.М. Гавришук, А.М. Потапов, Д.В. Савин. *ЖТФ*, **88** (7), 1110 (2018). <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46189.2572>
- [14] В.П. Калинушкин, А.А. Гладилин, О.В. Уваров, С.А. Миронов, Н.Н. Ильичев, М.И. Студеникин, В.А. Чапнин, Н.А. Тимофеева, Е.М. Гавришук, С.А. Родин, В.Б. Иконников, Г.Г. Новиков. *ФТП*, **55** (5), 410 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTR.2021.05.50829.9614>
- [15] А.А. Гладилин, В.П. Данилов, Н.Н. Ильичев, В.П. Калинушкин, М.И. Студеникин, О.В. Уваров, В.А. Чапнин, А.В. Рябова, А.В. Сидорин, Э.С. Гулямова, В.В. Туморин, П.П. Пашинин. *ФТП*, **54** (1), 48 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTR.2020.01.48770.9143>
- [16] L.L. Kulyuk, R. Laiho, A.V. Lashkul, E. Lahderanta, D.D. Nedeoglo, I.V. Radevici. *Physica B*, **405**, 4330 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.036>
- [17] M. Surma, M. Godlewski, T.R. Surkova. *Phys. Rev. B*, **50**, 8319 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.8319>
- [18] M. Tabei, S. Shiono, H. Ohmatsu. *Jpn. Appl. Phys.*, **14**, 240 (1975). <https://doi.org/10.1143/JJAP.14.240>
- [19] В.П. Калинушкин, А.А. Гладилин, О.В. Уваров, С.А. Миронов, В.А. Чапнин, М.И. Студеникин, Н.Н. Ильичев, Е.М. Гавришук, С.А. Родин, Н.А. Тимофеева. *ФТП*, **56** (1), 410 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTR.2021.05.50829.9614>

Редактор А.Н. Смирнов

## Luminescent characteristics of chromium-doped high-temperature diffusion CVD-ZnSe

V.P. Kalinushkin<sup>1</sup>, A.A. Gladilin<sup>1</sup>, O.V. Uvarov<sup>1</sup>, S.A. Mironov<sup>1</sup>, N.N. Ilichev<sup>1</sup>, M.I. Studenikin<sup>1</sup>, M.S. Storoshvikh<sup>1</sup>, E.M. Gavrischuk<sup>2</sup>, V.B. Ikonnikov<sup>2</sup>, N.A. Timofeeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, 603951 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Using two-photon confocal microscopy in the spectral range of 0.44–0.73  $\mu\text{m}$ , the spatial distribution of the luminescent characteristics of CVD-ZnSe doped with chromium using the HIP process was studied. It has been established that as a result of this process, four types of impurity-defect centers are formed in the crystal. It is shown that point centers are involved in their formation, which are formed in the doping zone and diffuse into the depth of the crystal. Assumptions are made about the nature of these point centers.