

УДК 621.315.592

Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe© Ю.Ф. Ваксман[†], В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов*, П.В. Шапкин*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65026 Одесса, Украина* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 15 июня 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Монокристаллы ZnSe:Cr получены методом диффузионного легирования хромом. Диффузия осуществлялась в атмосфере насыщенных паров цинка из напыленного на поверхность кристалла металлического слоя Cr. В спектре оптической плотности при 77 К наблюдались линии поглощения хрома на 2.766, 2.717 и 2.406 эВ. По величине инфракрасного поглощения в области 0.72 эВ определена максимальная концентрация хрома в кристаллах, равная $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Показана возможность определения диффузионного профиля примеси хрома путем измерения оптической плотности кристаллов в видимой области спектра. Рассчитаны коэффициенты диффузии хрома в кристаллах ZnSe при температурах 1073–1273 К. Анализ температурной зависимости $D(T)$ позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса: $D_0 = 4.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 4.45 \text{ эВ}$.

1. Введение

Кристаллы халькогенидов цинка, легированные переходными металлами, представляют интерес как активные среды лазеров, излучающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне (1–3 мкм). Такие лазеры применяют в медицине, биологии и других практических приложениях.

Известно [1], что ионы Cr^{2+} в халькогенидах цинка характеризуются внутрицентровыми излучательными переходами типа ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ между нижним возбужденным (5E) и основным (5T_2) состояниями. Эти переходы обуславливают ИК-люминесценцию с квантовым выходом, близким к 1. Среди полупроводников группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ селенид цинка является перспективным материалом для получения перестраиваемого лазера с возможностью генерации в диапазоне 2–3 мкм при комнатной температуре. В [2] обсуждается механизм возбуждения лазерного излучения ZnSe:Cr в области 2.4 мкм. Вместе с тем для получения эффективных лазерных структур на основе селенида цинка необходимо, чтобы концентрация хрома в кристаллах составляла около 10^{19} см^{-3} . В [3] сообщается о выращивании кристаллов методом физического переноса пара в вертикальной и горизонтальной конфигурациях. Однако механизм переноса хрома в паровой фазе не выяснен. Поэтому до настоящего времени нет надежной технологии выращивания кристаллов ZnSe:Cr. Другой метод получения кристаллов ZnSe:Cr состоит в диффузионном легировании хромом исходно чистых кристаллов ZnSe [4]. Существенным препятствием на этом пути является отсутствие данных о механизме диффузии хрома и величине коэффициента диффузии. Эта задача была успешно решена для GaAs:Cr [5]. Показано, что при диффузии хрома в GaAs образуются высокоомные слои. Таким образом, толщина диффузионных слоев определялась путем измерения напряжения пробоя прижимного зонда на косом шлифе кристалла.

Нами предложен бесконтактный способ определения коэффициента диффузии хрома, основанный на исследованиях спектров оптического поглощения ZnSe:Cr в видимой области. Показана возможность описания диффузионного профиля примеси и расчета коэффициента диффузии хрома посредством измерения относительной оптической плотности кристаллов ZnSe:Cr. Цель работы — определение температурной зависимости коэффициента диффузии хрома и энергии активации диффузионного процесса в кристаллах ZnSe.

2. Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы ZnSe:Cr были получены путем диффузионного легирования хромом исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) или (100) подложке монокристаллического ZnSe. Подробное описание этого метода и основные характеристики полученных кристаллов приведены в [6,7]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла с ее стенками. Концентрация дислокаций в полученных кристаллах не превышала 10^4 см^{-2} .

Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из напыленного на поверхность кристалла металлического слоя Cr в атмосфере насыщенных паров цинка. Кристаллы отжигались в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах 1073–1273 К в течение времени 2–30 ч. После отжига кристаллы приобретали характерный темно-красный цвет. Это позволяло наблюдать диффузионный профиль примеси при помощи оптического микроскопа.

Диффузия хрома осуществлялась в условиях, когда концентрация примеси в источнике (металлическом слое хрома) оставалась практически постоянной. В этом случае решение диффузионного уравнения Фика для

[†] E-mail: Vaksman_yu@farlep.net

одномерной диффузии имеет вид

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

где C_0 — концентрация активатора у поверхности, символом erf обозначается функция ошибок (функция Гаусса).

Спектры оптической плотности в видимой области длин волн измерялись при помощи спектрофотометра СФ-46 с дифракционной решеткой. Спектры пропускания в средней ИК-области получены при помощи дифракционного монохроматора МДР-6. Спектры оптической плотности измерялись при температурах 77 и 293 К, а спектры пропускания — при 293 К.

Для измерения диффузионного профиля примеси выкалывалась тонкая (0.2–0.4 мм) пластинка кристалла ZnSe:Cr в плоскости, продольной направлению диффузионного потока. Измерения профиля оптической плотности кристаллов ZnSe:Cr 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 440–550 нм.

3. Поглощение ZnSe:Cr в видимой области спектра

При измерениях спектров оптического поглощения ZnSe:Cr в качестве эталонных использованы нелегированные кристаллы ZnSe. На рис. 1 представлены спектры оптической плотности D^* кристалла, легированного хромом при 1073 К. Спектр поглощения хрома в кристаллах ZnSe:Cr локализован в сине-зеленой области длин волн. При температуре измерения 77 К выделяется основная линия поглощения на 2.766 эВ и две дополнительные — на 2.717 и 2.406 эВ. При комнатной температуре спектр поглощения имеет единственную линию на 2.614 эВ. Таким образом, при повышении температуры от 77 до 293 К наблюдается смещение основной линии поглощения от 2.766 до 2.614 эВ. Величина этого смещения ($8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны ZnSe [8]. Полученный результат свидетельствует о том, что процессы поглощения в сине-зеленой области спектра осуществляются по схеме валентная зона–уровни хрома. Подтверждением этому является отсутствие электронной фотопроводимости при освещении кристаллов ZnSe:Cr сине-зеленым светом.

4. Спектры пропускания в ИК-области

Установлено, что исследуемые кристаллы ZnSe:Cr имеют характерный минимум пропускания в области 0.72 эВ (рис. 2). Аналогичный результат получен

ранее [1,3]. Поглощение в ИК-области спектра обусловлено внутрицентровыми переходами ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ между основным (5T_2) и нижним возбужденным (5E) состояниями иона Cr^{2+} . В [1] установлено соотношение между коэффициентом поглощения кристаллов ZnSe:Cr

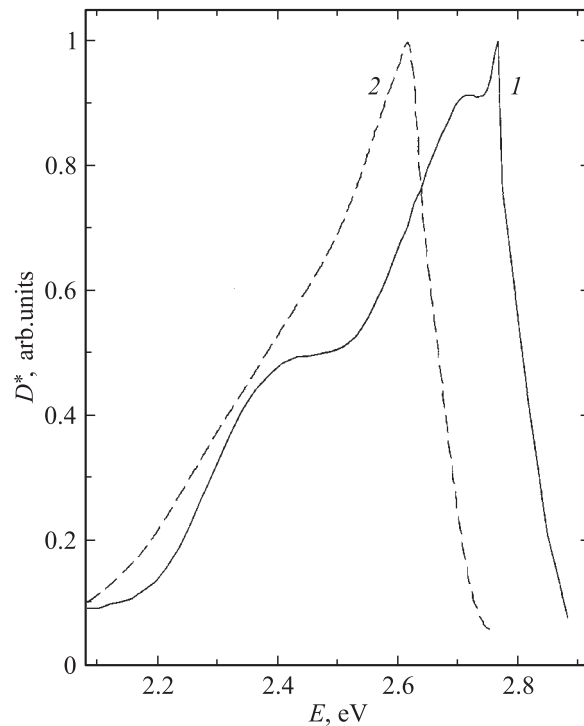


Рис. 1. Спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:Cr, измеренные при 77 (1) и 293 К (2).

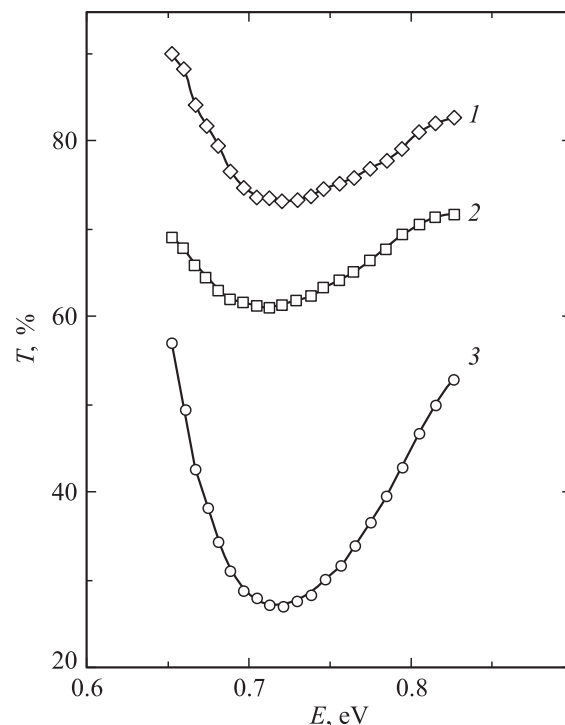


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов ZnSe, легированных хромом при температурах 1073 (1), 1123 (2), 1273 К (3).

в области 0.72 эВ и концентрацией примеси хрома:

$$\alpha = 11.34 \cdot 10^{-19} [\text{Cr}], \quad (2)$$

где коэффициент поглощения α имеет размерность см^{-1} , а концентрация хрома $[\text{Cr}]$ — см^{-3} . Соотношение (2) использовано нами для оценки максимальной концентрации примеси хрома в исследуемых кристаллах. При этом коэффициент поглощения рассчитывался из соотношения

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l}, \quad (3)$$

где T — коэффициент пропускания света, $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ — коэффициент отражения, n — показатель преломления, равный 2.45 при энергии квантов 0.72 эВ, l — толщина поглощающего слоя.

При температуре диффузии 1173 К и длительности 10 ч толщина поглощающего слоя хрома составила $l \approx 200$ мкм. Используя соотношения (2, 3), мы оцениваем максимальную концентрацию примесей хрома в исследуемых кристаллах, равную $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

5. Диффузионный профиль примеси

Наличие характерных линий поглощения хрома в видимой области спектра свидетельствует о возможности определения диффузионного профиля примеси посредством измерения относительной оптической плотности Δ . Эта величина является функцией координаты x

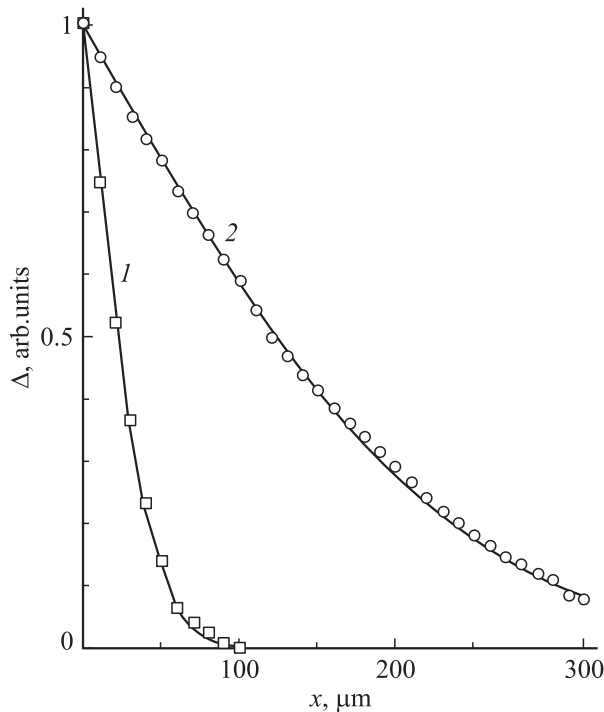


Рис. 3. Профили относительной оптической плотности (точки на кривой) и диффузионные профили хрома (сплошные линии) кристаллов ZnSe, легированных при температурах 1073 (1) и 1173 К (2).

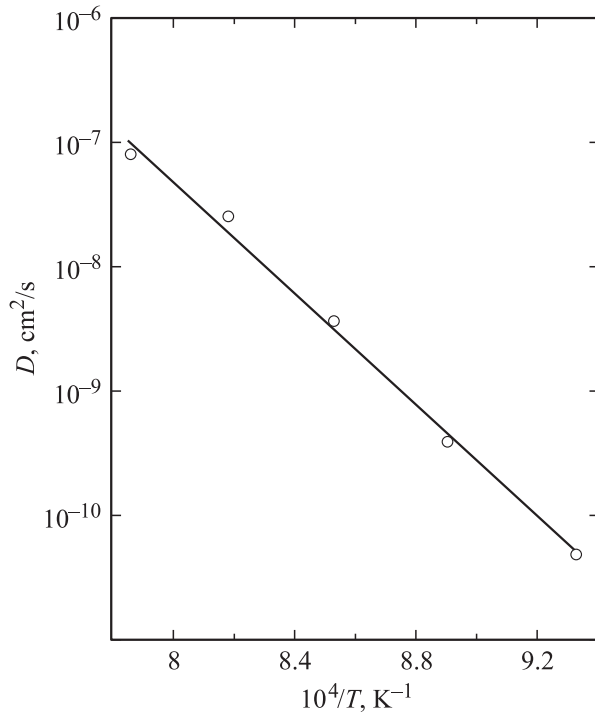


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии хрома в кристаллах ZnSe.

в направлении потока диффузии и определяется соотношением

$$\Delta = \frac{D^*(x) - D^*(\infty)}{D^*(0) - D^*(\infty)}, \quad (4)$$

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 хрома 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 хрома в кристаллах (рис. 3). Таким способом были рассчитаны коэффициенты диффузии хрома в кристаллах ZnSe при температурах 1073, 1123, 1173, 1223 и 1273 К. Температурная зависимость коэффициента диффузии, представленная на рис. 4, описывается уравнением Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5)$$

где множитель $D_0 = 4.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации диффузии $E = 4.45$ эВ. Полученное значение величины E позволяет предположить, что диффузия хрома в кристаллах ZnSe осуществляется по диссоциативному механизму. Этот механизм диффузии характерен для большинства полупроводниковых кристаллов группы $A^{II}B^{VI}$.

6. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Путем диффузионного легирования получены монокристаллы ZnSe:Cr с максимальной концентрацией хрома $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

2. Установлено, что основная линия поглощения ZnSe:Cr в сине-зеленой области спектра обусловлена оптическими переходами электронов из валентной зоны на уровни ионов хрома.

3. Показана возможность определения диффузионного профиля примеси хрома путем измерения относительной оптической плотности кристаллов.

4. Впервые рассчитаны коэффициенты диффузии хрома в кристаллах ZnSe при температурах 1073–1273 К. Анализ температурной зависимости $D(T)$ позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса: $D_0 = 4.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 4.45 \text{ эВ}$.

Список литературы

- [1] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts. Phys. Rev. B, **2**, 4313 (1970).
- [2] V.Yu. Ivanov, A.A. Shagov, A. Szczerbakow, M. Godlewski. Physica B: Condens. Matter., **308–310**, 942 (2001).
- [3] Ching-Hua Su, Shari Feth, M.P. Volz, R. Matyi, M.A. George, K. Chattopadhyay, A. Burger, S.L. Lehoczky. J. Cryst. Growth, **207**, 35 (1999).
- [4] V.I. Konstantinov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, L.I. Postnova, V.P. Mikhailov, N.V. Kuleshov. J. Cryst. Growth, **198–199**, 980 (1999).
- [5] С.С. Хлудков, О.Б. Корецкая, А.В. Тяжев. ФТП, **38** (3), 274 (2004).
- [6] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **161**, 51 (1996).
- [7] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **197**, 449 (1999).
- [8] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1980).

Редактор Л.В. Беляков

Optical absorption and diffusion of chromium in ZnSe single crystals

Yu.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purtov, A.S. Nasibov*, P.V. Shapkin*

The Mechnikov National University,
65026 Odessa, Ukraine
* Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract ZnSe:Cr single crystals have been obtained by Cr diffusion doping. Diffusion was carried out in zinc vapours atmosphere from an evaporated surface layer of metallic Cr. In optical density spectrum at 77 K lines of Cr absorption at 2.766, 2.717 and 2.406 eV was observed. The maximal Cr concentration equal to $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ was found by the infrared absorption value at 0.72 eV.

It has been shown that the diffusion Cr impurity profile can be determined by the optical density measurements in the visible spectral range. Cr diffusion coefficients in ZnSe at 1073–1273 K were calculated, too. From the analysis of the temperature dependence $D(T)$ the Arrhenius equation parameters ($D_0 = 4.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $E = 4.45 \text{ eV}$) have been determined.