

Получение и оптические свойства кристаллов ZnSe:Ni

© Ю.Ф. Ваксман[¶], Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, 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 13 апреля 2009 г. Принята к печати 21 апреля 2009 г.)

Исследованы монокристаллы ZnSe:Ni, полученные методом диффузионного легирования. Диффузия осуществлялась из металлического никеля в атмосфере гелия и аргона. Исследованы спектры оптической плотности в области длин волн 0.4–3 мкм. По величине смещения края поглощения определена концентрация никеля в исследуемых кристаллах. Идентифицированы спектры оптической плотности и люминесценции ZnSe:Ni. Диффузионный профиль примеси никеля определен путем измерения относительной оптической плотности кристаллов в видимой области спектра. Рассчитаны коэффициенты диффузии никеля в кристаллах ZnSe при температурах 1073–1273 К.

1. Введение

Монокристаллы селенида цинка, легированные ионами переходных металлов, используются в качестве активных сред и затворов для лазеров среднего инфракрасного (ИК) диапазона излучения. В частности, в кристаллах ZnSe:Fe реализована эффективная лазерная генерация в спектральной области 3.95–5.05 мкм [1].

Легирование кристаллов ZnSe в процессе их выращивания затруднено вследствие значительного превышения температуры испарения переходных металлов над температурой сублимации селенида цинка. В [2,3] нами описана методика диффузионного легирования хромом и кобальтом исходно чистых кристаллов ZnSe. В настоящей работе предложена методика диффузионного легирования никелем монокристаллов ZnSe. Изучена и идентифицирована структура спектров оптического поглощения и люминесценции ZnSe:Ni в видимой и инфракрасной областях длин волн. По величине смещения края поглощения определена концентрация примеси никеля. Анализ профиля относительной оптической плотности в видимой области позволил определить коэффициент диффузии никеля в кристаллах ZnSe.

Цель настоящей работы — разработка методики диффузионного легирования кристаллов ZnSe никелем, идентификация спектров оптического поглощения и люминесценции, определение коэффициента диффузии никеля в кристаллах ZnSe.

2. Методика эксперимента

Нелегированные кристаллы получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) подложке монокристаллического ZnSe. Подробное описание этого метода и основные характеристики кристаллов ZnSe приведены в [4]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал

возможность контакта кристалла с ее стенками. Плотность дислокаций в полученных кристаллах не превышала 10^4 см^{-2} .

Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из напыленного на поверхность кристалла металлического слоя никеля в атмосфере He + Ar. Кристаллы отжигались при температурах $T_a = 1073–1223 \text{ К}$. Длительность диффузионного процесса составляла 5 ч. После отжига кристаллы ZnSe:Ni приобретали коричневый цвет, в отличие от желто-зеленого цвета нелегированных образцов.

Диффузия никеля осуществлялась в условиях, когда концентрация примеси в источнике (металлическом слое никеля) 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_0 — концентрация активатора у поверхности, символом erf обозначается функция ошибок (функция Гаусса), D — коэффициент диффузии, x — координата, t — время.

Спектры оптической плотности измерялись при помощи монохроматора МДР-6 с дифракционными решетками 1200, 600 и 325 штр/мм. Первая из решеток использовалась для анализа спектров поглощения в интервале энергий фотонов $E = 3–1.2 \text{ эВ}$, вторая — в интервале $E = 1.2–0.6 \text{ эВ}$, а третья — в интервале $E = 0.6–0.3 \text{ эВ}$. В качестве регистратора светового потока в видимой области спектра использовался фотоумножитель ФЭУ-100, в средней ИК области — фототранзистор ФТГ-5 и PbS-фоторезистор, работающий в режиме регистрации по переменному току. Спектры оптической плотности измерялись при температурах 77 и 293 К.

Спектры фотолюминесценции измерялись на спектрографе ИСП-51. Возбуждение люминесценции осуществлялось светодиодом EDEV-3LA1 Edison Opto Corporation с длиной волны излучения $\lambda_{\max} = 400 \text{ нм}$.

[¶] E-mail: vaksman_yu@onu.edu.ua

Для измерения диффузионного профиля примеси никеля выкальвывалась тонкая (0.2–0.4 мм) пластинка кристалла в плоскости, параллельной направлению диффузионного потока. Измерения профиля оптической плотности кристаллов, легированных никелем, 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 интервале длин волн 440–550 нм.

3. Оптическое поглощение ZnSe:Ni в видимой области спектра

Спектры поглощения (оптической плотности D^*) нелегированных кристаллов ZnSe при 77 К характеризуются краем поглощения с энергией $E = 2.82$ эВ (рис. 1, кривая 1). В области $E = 2.75–2.80$ эВ наблюдается второй линейный участок зависимости $(D^*)^2$ от E . Согласно [5], в этой спектральной области имеет место поглощение света экситонами, испытывающими неупругое экситон-экситонное взаимодействие. В области энергий 0.30–2.6 эВ никаких особенностей спектров поглощения нелегированных кристаллов не обнаружено.

Легирование кристаллов никелем приводит к смещению края поглощения в сторону меньших энергий (рис. 1, кривые 2–4). Это смещение увеличивается с ростом температуры отжига. Изменение ширины запрещенной зоны E_g 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 ΔE_g измеряется в мэВ, e — заряд электрона, N — концентрация примеси в см^{-3} , $\epsilon_s = 8.66$ — статическая диэлектрическая проницаемость селенида цинка, ϵ_0 — электрическая постоянная. По величине изменения ширины запрещенной зоны ΔE_g рассчитывалась концентрация никеля в исследуемых кристаллах (см. таблицу). Максимальная концентрация никеля составила 10^{20} см^{-3} в кристаллах, отожженных при 1223 К.

В области $E = 1.8–2.6$ эВ спектры поглощения кристаллов ZnSe:Ni характеризуются серией слабо разрешимых линий (рис. 1, кривые 2–4). Поглощение света

Результаты расчета концентрации никеля в исследуемых кристаллах

Температура отжига, T_a , К	E_g , эВ	ΔE_g , мэВ	N , см^{-3}
1073	2.80	20	$2 \cdot 10^{17}$
1098	2.78	40	$2 \cdot 10^{18}$
1123	2.71	110	$4 \cdot 10^{19}$
1173	2.68	140	$8 \cdot 10^{19}$
1223	2.66	160	$1 \cdot 10^{20}$

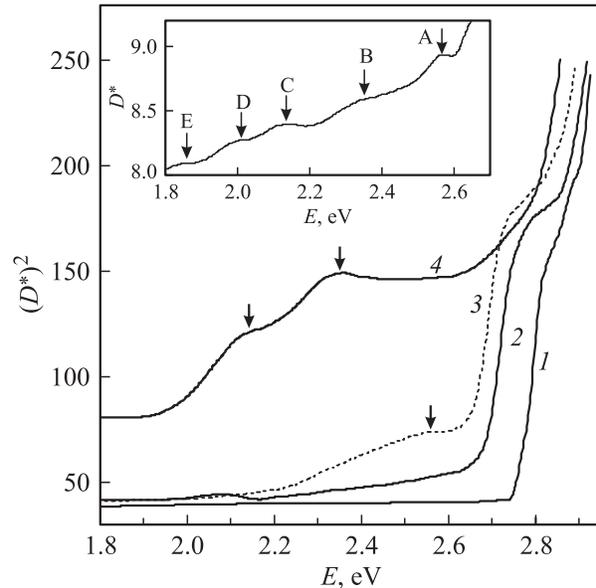


Рис. 1. Спектры оптической плотности D^* в видимой области кристаллов ZnSe (1) и ZnSe:Ni (2–4), полученных при температурах отжига $T_a = 1123$ (2), 1173 (3) и 1223 К (4). На вставке — фрагмент кривой 2.

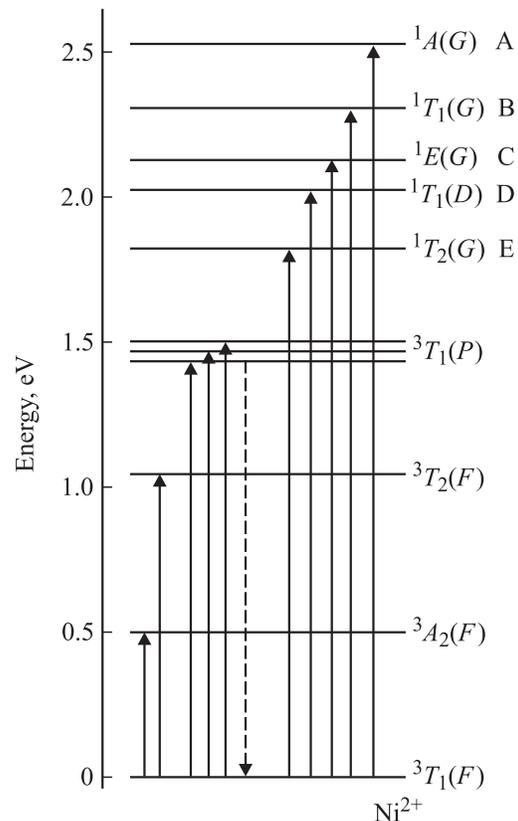


Рис. 2. Схема оптических переходов в ионе Ni^{2+} .

в этой области увеличивается с ростом концентрации никеля. На фрагменте спектра 2 (рис. 1) выделяются пять линий поглощения (A, B, C, D, E): 2.57, 2.34, 2.14, 2.02, 1.86 эВ. Исследования оптического поглощения в

температурном диапазоне $T = 77\text{--}300\text{ К}$ показали, что положение всех пяти линий не меняется с ростом температуры. Таким образом, указанные линии поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами. На рис. 2 приведена схема оптических переходов в пределах иона Ni^{2+} . Эта схема построена на основе анализа спектров оптической плотности и расчетов энергетических состояний иона Ni^{2+} , проведенных в [6–8]. Линии поглощения в видимой области спектра на 1.86, 2.02, 2.14, 2.34, 2.57 эВ обусловлены переходами с нижнего состояния ${}^3T_1(F)$ на возбужденные состояния ${}^1T_2(G)$, ${}^1T_1(D)$, ${}^1E(G)$, ${}^1T_1(G)$, ${}^1A(G)$.

4. Поглощение и люминесценция ZnSe:Ni в инфракрасной области спектра

Легирование кристаллов никелем приводит к появлению серии линий поглощения в ближней ИК области. Во всех исследуемых кристаллах наблюдаются три линии поглощения — при 1.41, 1.46, 1.52 эВ (рис. 3, кривые 1, 2). Установлено, что увеличение концентрации никеля приводит к росту поглощения в указанной области спектра. Показано, что изменение температуры от 77 до 300 К не приводит к заметному смещению положения этих линий. Это свидетельствует о внутрицентровом характере оптических переходов. Линия поглощения при 1.46 эВ, согласно расчетам [8], обусловлена переходами ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ (рис. 2). Две остальные линии наблюдаются нами впервые. Очевидно, они обусловлены переходами на расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия ${}^3T_1(P)$ -состояния иона Ni^{2+} .

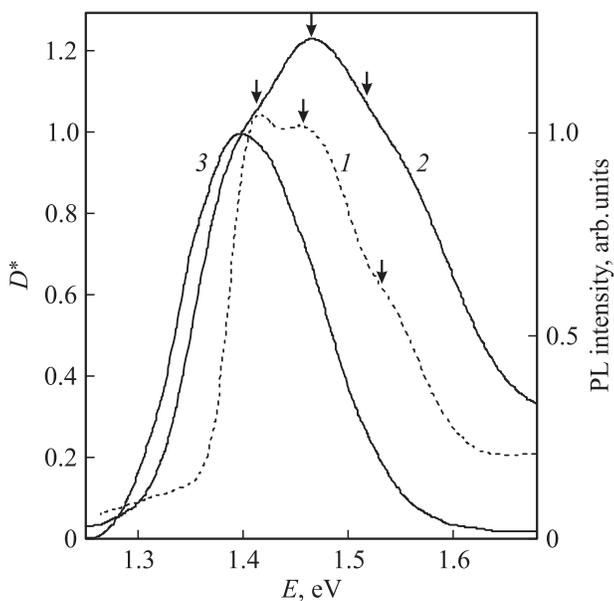


Рис. 3. Спектры оптической плотности D^* (1, 2) и фотолюминесценции (PL) (3) в ближней ИК области кристаллов ZnSe:Ni при $T = 77$ (1, 3) и 300 К (2). Стрелками отмечены полосы поглощения.

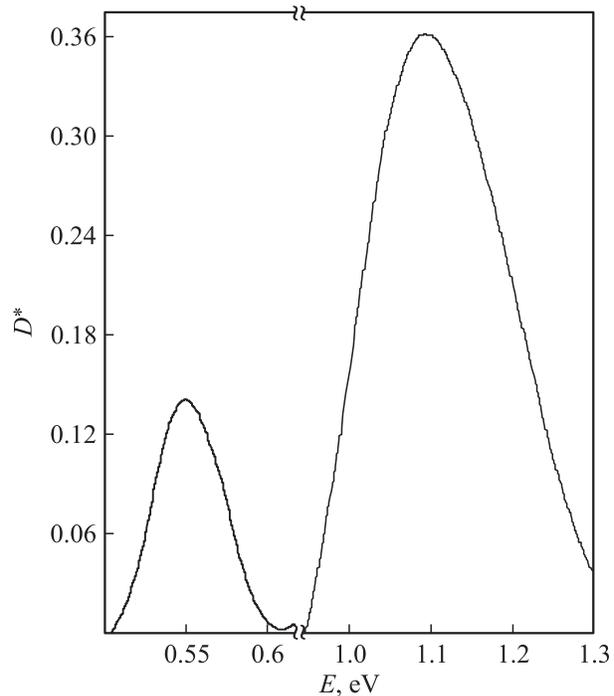


Рис. 4. Спектры оптической плотности в средней ИК области при $T = 77\text{ К}$ кристаллов ZnSe:Ni, отожженных при 1123 К.

Исследования люминесценции в ближней ИК области выявили также линию излучения на 1.39 эВ при $T = 77\text{ К}$ (рис. 3, кривая 3). Указанная линия излучения связывается [9] с переходами ${}^3T_1(P) \rightarrow {}^3T_1(F)$ (рис. 2), происходящими в пределах иона Ni^{2+} . Величина стоксова смещения составляет 20 мэВ.

На рис. 4 представлены спектры поглощения в средней ИК области. Легирование никелем приводит к появлению полос поглощения при 0.55 и 1.10 эВ. Поглощение света возрастало с ростом концентрации никеля, а положение спектральных полос не менялось с изменением температуры от 77 до 300 К. Согласно расчетам [8], линия поглощения на 0.55 эВ обусловлена переходами ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$, а линия поглощения на 1.10 эВ — переходами ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, происходящими в пределах иона Ni^{2+} .

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

5. Определение коэффициента диффузии никеля в кристаллах ZnSe

Наличие полос поглощения в видимой области (рис. 1) свидетельствует о возможности определения диффузионного профиля примеси посредством измерения относительной оптической плотности (Δ). Эта ве-

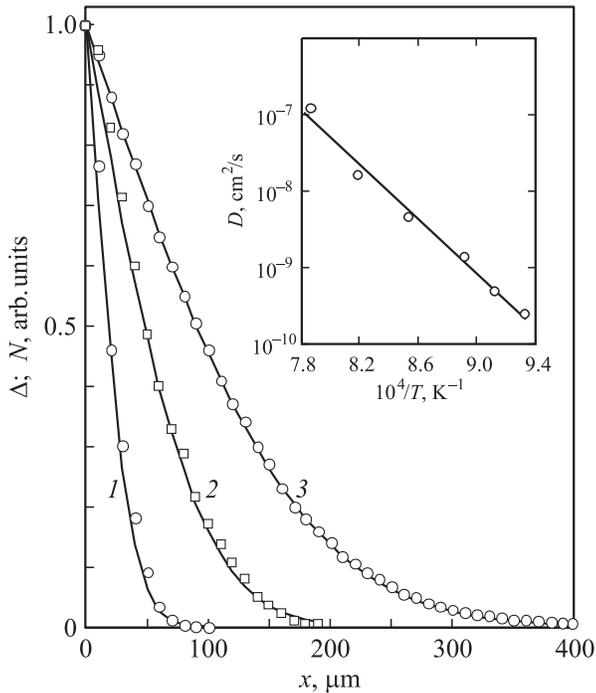


Рис. 5. Профили относительной оптической плотности (точки) и диффузионные профили никеля (сплошные линии) кристаллов ZnSe:Ni, легированных при температурах $T_a = 1073$ (1), 1123 (2) и 1173 К (3). На вставке — температурная зависимость коэффициента диффузии никеля.

личина является функцией координаты x в направлении потока диффузии и определяется соотношением

$$\Delta = \frac{D^*(x) - D^*(\infty)}{D^*(0) - D^*(\infty)}, \quad (3)$$

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 никеля 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 никеля в кристаллах (рис. 5). Таким образом были рассчитаны коэффициенты диффузии никеля в кристаллах ZnSe при температурах $T_a = 1073$ –1273 К. Температурная зависимость коэффициента диффузии, представленная на вставке рис. 5, описывается уравнением Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_a}\right), \quad (4)$$

где предэкспоненциальный множитель $D_0 = 8.8 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$, а энергия активации диффузии

$E_a = 3.48 \text{ эВ}$. При температуре отжига кристаллов 1173 К коэффициент диффузии никеля составляет $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Эта величина на порядок выше коэффициента диффузии хрома в кристаллах ZnSe, определенной нами по аналогичной методике [2].

6. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

— Разработана методика диффузионного легирования никелем монокристаллов ZnSe. Максимальная концентрация примеси никеля, определенная по сдвигу края поглощения в кристаллах ZnSe:Ni, равна 10^{20} см^{-3} .

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

— Рассчитаны коэффициенты диффузии никеля в кристаллах ZnSe в области температур 1073–1273 К. Анализ температурной зависимости $D(T_a)$ позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса: $D_0 = 8.8 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_a = 3.48 \text{ эВ}$. При температуре 1173 К коэффициент диффузии никеля составляет $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Список литературы

- [1] В.А. Акимов, А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. Квант. электрон., **36** (4), 299 (2006).
- [2] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **39** (4), 401 (2005).
- [3] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **40** (7), 815 (2006).
- [4] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **197**, 449 (1999).
- [5] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. ФТП, **35** (8), 920 (2001).
- [6] С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.И. Хилько. ФТТ, **10** (8), 2417 (1968).
- [7] О. Маделунг. *Физика твердого тела. Локализованные состояния* (М., Наука, 1985).
- [8] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 276 (1986).
- [9] A. Karipidou, H. Nelkowsky, G. Roussos. J. Cryst. Growth, **59** (1–2), 307 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Preparation and optical properties of ZnSe: Ni crystals

*Yu.F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, V.V. Yatsun,
A.S. Nasibov*, P.V. Shapkin**

I.I. Mechnikov National University,
65026 Odessa, Ukraine

* P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract ZnSe crystals doped with nickel by diffusion have been investigated. The diffusion was performed from metallic nickel in an atmosphere of helium and argon. The optical density spectra in the 0.4–3 μm wavelength region were measured. For the crystals investigated, the nickel concentration was calculated from the absorption edge shift. The diffusion profile of the nickel impurity was determined by measuring the optical density of the crystals in the visible region of the spectrum. The nickel diffusion coefficients in the ZnSe crystals at temperatures of 1073–1273 K were calculated.