

# Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe

© Ю.Ф. Ваксман<sup>¶</sup>, 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 августа 2009 г. Принята к печати 15 сентября 2009 г.)

Исследованы монокристаллы ZnSe:Fe, полученные методом диффузионного легирования. Исследованы спектры оптической плотности в области энергий 0.4–3 эВ. По величине смещения края поглощения определена концентрация железа в исследуемых кристаллах. Идентифицирована природа оптических переходов, определяющих оптические свойства монокристаллов ZnSe:Fe в видимой и ИК-области спектра.

Диффузионный профиль примеси железа определен путем измерения относительной оптической плотности кристаллов в видимой области спектра. Рассчитаны коэффициенты диффузии железа в кристаллах ZnSe при температурах 1120–1320 К. При 1270 К коэффициент диффузии железа составляет  $3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

## 1. Введение

Монокристаллы селенида цинка, легированные железом, получили широкое применение в качестве генерирующих сред и пассивных затворов для лазеров, излучающих в средней ИК-области. В [1] показана возможность использования Fe<sup>2+</sup>:ZnSe в качестве эффективного пассивного затвора для эрбиевого лазера, излучающего в области 2.79 мкм. В [2] успешно реализована эффективная лазерная генерация в спектральной области 3.77–5.05 мкм на кристаллах ZnSe:Fe. Диффузионное легирование железом имеет ряд преимуществ по сравнению с легированием в процессе выращивания, среди которых можно выделить главные — возможности регулирования концентрации примеси и профиля легирования.

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

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

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы получены путем диффузионного легирования железом исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) подложке монокристаллического ZnSe. По-

дробное описание этого метода выращивания и основные характеристики кристаллов ZnSe приведены в [3,4]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла со стенками камеры. Плотность дислокаций в полученных кристаллах не превышала  $10^4$  см<sup>-2</sup>.

Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из металлического порошкообразного железа в атмосфере He + Ar. С целью избежания травления кристаллов в порошок железа добавлялся порошкообразный ZnSe в соотношении 1:1. Отжиг кристаллов осуществлялся в эвакуированной кварцевой ампуле при температурах от 1120 до 1320 К (см. табл. 1). Длительность диффузионного процесса составляла 10–30 ч. После отжига кристаллы ZnSe:Fe приобретали красно-коричневый цвет в отличие от желто-зеленого цвета нелегированных кристаллов ZnSe.

Диффузия железа 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  $C_0$  — концентрация активатора у поверхности, символом  $\operatorname{erf}$  обозначается функция ошибок (функция Гаусса).

**Таблица 1.** Оптические характеристики кристаллов ZnSe:Fe 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:Fe, отжиг 1120 К	2.82	—	—
3	ZnSe:Fe, отжиг 1170 К	2.81	10	$3 \cdot 10^{16}$
4	ZnSe:Fe, отжиг 1220 К	2.8	20	$2 \cdot 10^{17}$
5	ZnSe:Fe, отжиг 1270 К	2.79	30	$8 \cdot 10^{17}$
6	ZnSe:Fe, отжиг 1320 К	2.78	40	$2 \cdot 10^{18}$

<sup>¶</sup> E-mail: vaksman\_yu@onu.edu.ua

Спектры оптической плотности измерялись при помощи дифракционного монохроматора МДР-6 с дифракционными решетками 1200, 600 и 325  $\text{мм}^{-1}$ . Первая из решеток использовалась для анализа спектров поглощения в интервале энергий фотонов 3–1.6 эВ, вторая — в интервале 1.6–0.6 эВ, а третья — в интервале 0.6–0.4 эВ. В качестве регистратора светового потока в видимой области спектра использовался фотомножитель ФЭУ-100, в средней ИК-области использовались фототранзистор ФТГ-5 и PbS-фоторезистор, работающий в режиме регистрации по переменному току. Спектры оптической плотности измерялись при температурах  $T = 77$  и 300 К.

Для измерения диффузионного профиля примеси железа выкальвывалась тонкая пластинка кристалла (0.2–0.4 мм) в плоскости, параллельной направлению диффузионного потока. Измерения профиля оптической плотности кристаллов, легированных никелем, осуществлялись посредством микрофотометра МФ-2. Этот прибор позволял измерить величину оптической плотности с шагом 10 мкм в направлении диффузионного потока. При этом измерялась интегральная оптическая плотность в спектральном интервале 2.8–2.4 эВ.

### 3. Анализ спектров оптической плотности

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 [5]. В области 0.40–2.6 эВ никаких особенностей спектров поглощения нелегированных кристаллов не обнаружено.

Легирование кристаллов железом 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 (в мэВ) 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 проницаемость селенида цинка. По величине смещения ширины запрещенной зоны рассчитывалась концентрация железа в исследуемых кристаллах (см. табл. 1). Максимальная концентрация железа составила  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах, отожженных при 1320 К.

В видимой области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:Fe характеризуются серией слабо разрешенных линий (рис. 2). Поглощение света в этой области увеличивается с ростом концентрации железа. В спектре поглощения слабо легированных кристаллов

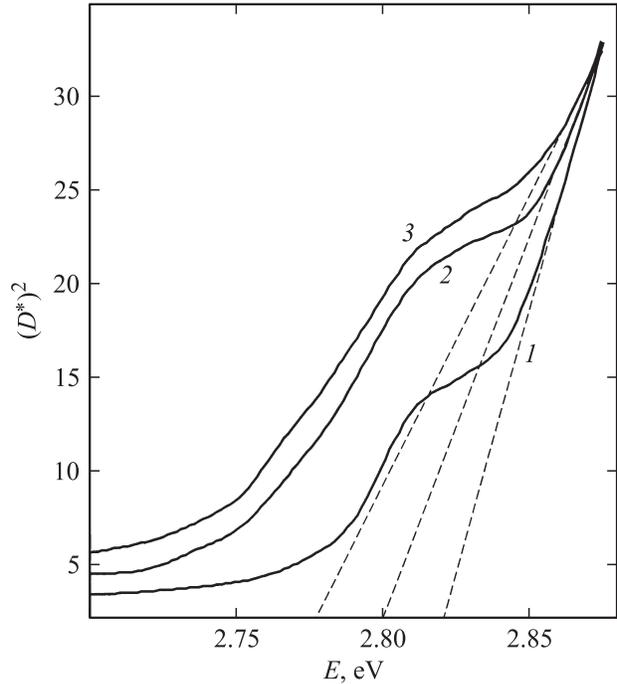


Рис. 1. Спектры оптической плотности кристаллов ZnSe (1) и ZnSe:Fe образцов 5 (2) и 6 (3).

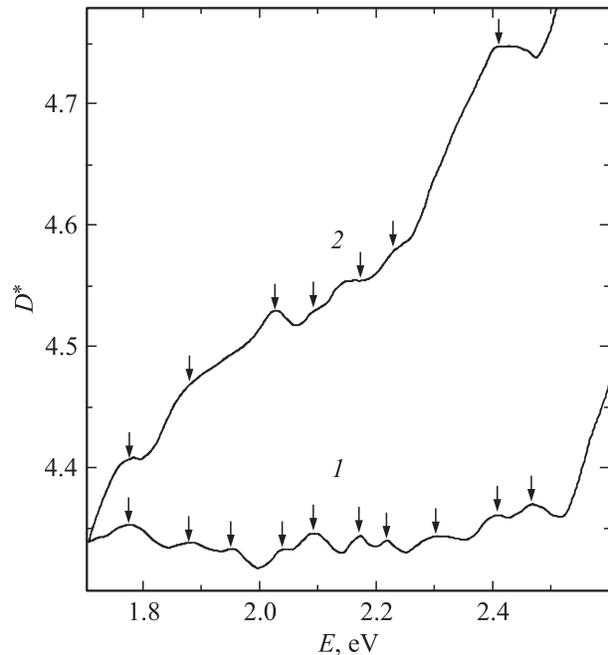


Рис. 2. Спектры оптической плотности в видимой области кристаллов ZnSe:Fe. Образцы 2 (1) и 3 (2).

ZnSe:Fe, полученных при 1120 К, выделяются десять линий поглощения: 1.77, 1.88, 1.95, 2.03, 2.09, 2.17, 2.22, 2.30, 2.41, 2.46 эВ (рис. 2, кривая 1). При увеличении степени легирования положение этих линий не изменялось (рис. 2, кривая 2). Исследования оптической плотности в температурном диапазоне 77–300 К показали, что поло-

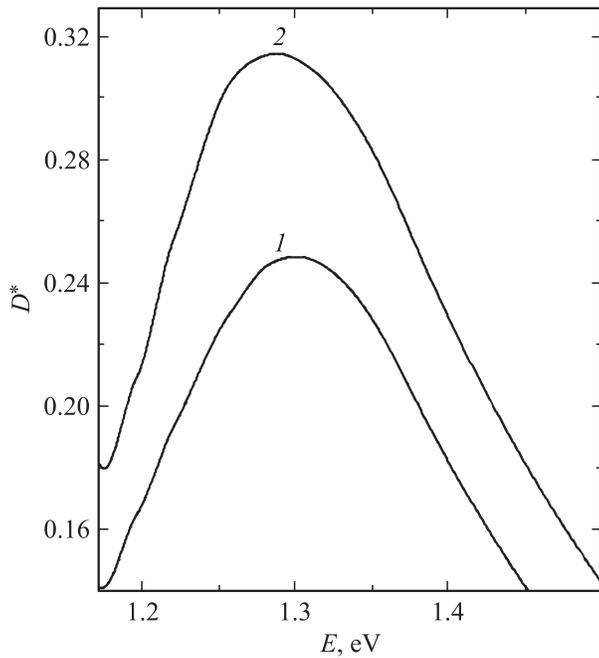


Рис. 3. Спектры оптической плотности в ИК-области кристаллов ZnSe:Fe. Образцы 5 (1) и 6 (2).

жение этих линий не менялось. Таким образом, указанные линии поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами. В табл. 2 приведены энергии оптических переходов в пределах иона Fe<sup>2+</sup> и их идентификация. Таблица построена на основе наших экспериментальных результатов и расчета энергетических состояний иона Fe<sup>2+</sup> в ZnSe, выполненных в [6–8].

Таблица 2. Оптические переходы в пределах иона Fe<sup>2+</sup>

№ линии	E <sub>эксп</sub> , эВ	E <sub>теор</sub> , эВ	Переход
1	2.46	2.46 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>1</sup> T <sub>1</sub> (G)
2	2.41	2.40 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>1</sup> A <sub>1</sub> (P)
3	2.30	2.30 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (S)
4	2.22	—	—
5	2.17	2.17 [6,7]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (G)
6	2.09	2.09 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>1</sup> E(D)
7	2.03	2.03 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>2</sub> (D)
8	1.95	1.96 [6,7]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> A <sub>1</sub> (F)
9	1.88	1.88 [6,7]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (P)
10	1.77	1.78 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> A <sub>2</sub> (F)
11	—	1.71 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>2</sub> (F)
12	—	1.68 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (D)
13	—	1.56 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> E(F)
14	1.28	1.26 [6–8]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (F)
15	—	0.34 [6]	<sup>5</sup> E(F) → <sup>5</sup> T <sub>2</sub> (F)

В ИК-области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe:Fe характеризуются полосой поглощения на 1.28 эВ (рис. 3). Оптическая плотность кристаллов возростала с ростом концентрации железа, а поло-

жение спектральных полос не менялось с изменением температуры от 77 до 300 К. Согласно расчетам (см. табл. 2), данная линия поглощения обусловлена переходами <sup>5</sup>E(F) → <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(F), происходящими в пределах иона Fe<sup>2+</sup>.

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 Fe<sup>2+</sup>.

#### 4. Определение коэффициента диффузии железа в кристаллах ZnSe

Наличие полос поглощения в видимой области (рис. 2) свидетельствует о возможности определения диффузионного профиля примеси посредством измерения относительной оптической плотности (Δ). Эта величина 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,

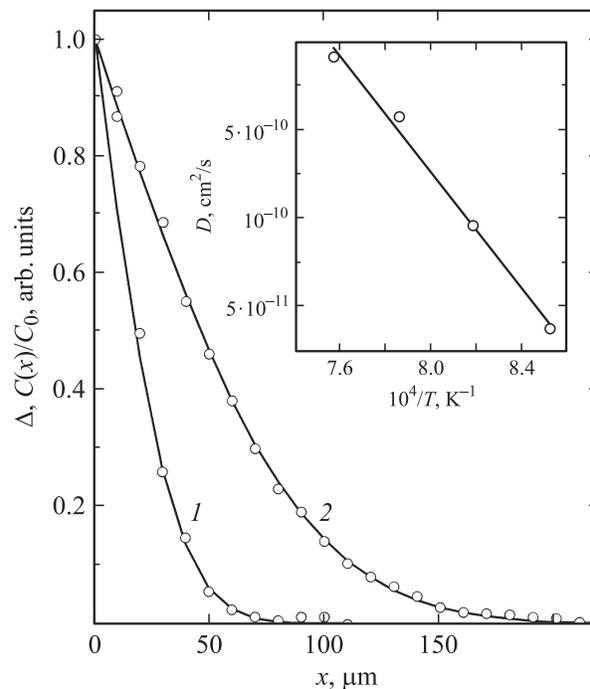


Рис. 4. Профили относительной оптической плотности (точки на кривой) и диффузионные профили железа (сплошные линии) кристаллов ZnSe:Fe, образцов 4 (1) и 6 (2). На вставке — температурная зависимость коэффициента диффузии железа в кристаллах ZnSe.

$D^*(\infty)$  — оптическая плотность кристалла в области, где концентрация железа 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 железа в кристаллах (рис. 4). Таким способом были рассчитаны коэффициенты диффузии железа в кристаллах ZnSe при температурах 1120–1320 К. Температурная зависимость коэффициента диффузии, представленная на вставке рис. 4, описывается уравнением Аррениуса

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

где множитель  $D_0 = 3.3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$ , а энергия активации диффузии  $E = 2.86 \text{ эВ}$ . При температуре отжига кристаллов 1270 К коэффициент диффузии железа составляет  $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . Эта величина на 2 порядка ниже коэффициента диффузии хрома в кристаллах ZnSe, определенного нами по аналогичной методике [9].

## 5. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Разработана методика диффузионного легирования железом монокристаллов ZnSe. Максимальная концентрация примеси железа, определенная по сдвигу края поглощения в кристаллах ZnSe:Fe, равна  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

2. Идентифицирована природа линий поглощения кристаллов ZnSe:Fe в видимой и ИК-областях спектра.

3. Рассчитаны коэффициенты диффузии железа в кристаллах ZnSe в области температур 1120–1320 К. Анализ температурной зависимости  $D(T)$  позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса:  $D_0 = 3.3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$  и  $E = 2.86 \text{ эВ}$ . При температуре 1270 К коэффициент диффузии железа составляет  $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ .

## Список литературы

- [1] А.А. Воронков, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, В.Г. Полушкин, М.П. Фролов. Квант. электрон., **36** (1), 1 (2006).
- [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] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **161**, 651 (1996).
- [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] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 276 (1986).
- [7] Chee-Leunh Mak, R. Sooryakumar, M.M. Steiner, B.T. Jonker. Phys. Rev. B, **48** (16), 11 743 (1993).
- [8] T.P. Surkova, M. Godlewski, K. Swiatek, P. Kaczor, A. Polimeni, L. Eaves, W. Giriat. Physica B, **273–274**, 848 (1999).
- [9] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **39** (4), 401 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

## Optical Absorption and Diffusion of Iron in ZnSe Single Crystals

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

Mechnikov National University, 65026 Odessa, Ukraine

\* Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 117924 Moscow, Russia

**Abstract** ZnSe:Fe single crystals obtained by diffusion doping are investigated. The spectra of optical density in the energy range 0.4–3 eV are investigated. Using absorption edge shift of the crystals the iron concentration is calculated. Nature of optical transitions determining optical properties of ZnSe:Fe single crystals in the visible and IR-region of spectrum is identified.

The diffusion profile of the Fe dopant is determined via measurement of the relative optical density of the crystals in the visible. Fe diffusivities in the ZnSe crystals at 1120–1320 K are calculated. Fe diffusivity at 1270 K equals  $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .