

03.08.09

ЭПР-диагностика лазерных материалов на основе кристаллов ZnSe, активированных переходными элементами

© Д.Д. Крамущенко, И.В. Ильин, В.А. Солтамов, П.Г. Баранов, В.П. Калинушкин¹, М.И. Студеникин¹, В.П. Данилов¹, Н.Н. Ильичев¹, П.В. Шапкин²

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: dasha.kramushchenko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 июня 2012 г.)

Проведен анализ и идентификация спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), наблюдавшихся в лазерных материалах на основе кристаллов селенида цинка ZnSe, активированных переходными элементами. Показано, что в результате диффузии переходных элементов хрома, кобальта или железа, используемых при создании активных материалов для квантовой электроники (лазеров, затворов), работающих в среднем инфракрасном диапазоне, наряду с рабочей примесью (Cr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) в диффузионном слое обнаружены спектры ЭПР сопутствующих примесей. ЭПР-диагностика этих примесей может использоваться при разработке режимов, позволяющих минимизировать концентрации сопутствующих примесей, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов. Обнаружено встраивание в решетку в процессе диффузии переходных металлов ионов сопутствующей примеси Mn^{2+} , характеризующейся чрезвычайно информативными спектрами ЭПР, которые предлагается использовать в качестве идеальных меток для контроля на электронном уровне кристаллической структуры диффузионного активного слоя.

Работа поддержана Министерством образования и науки России по контракту № 16.513.12.3007; программами РАН „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“ и „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“, проектом РФФИ № 12-02-00641-а.

1. Введение

Область длин волн среднего инфракрасного (ИК)-диапазона $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ представляет значительный интерес, так как излучение в этом диапазоне соответствует так называемому „окну прозрачности“ атмосферы Земли, что приводит к малым потерям излучения при его распространении в атмосфере Земли. Также ИК излучение в этом диапазоне соответствует максимуму поглощения биологических тканей ($\sim 2.9\ \mu\text{m}$). Таким образом, ИК-лазеры используются в системах локации, для экологического контроля загрязнения окружающей среды, анализа газовой примеси, дистанционного зондирования, в различных медицинских целях (офтальмология, дерматология, нейрохирургия и т. д.).

Для создания лазеров среднего ИК-диапазона необходим выбор матриц с оптимальными кристаллическими свойствами, обеспечивающими высокий квантовый выход люминесценции. Одной из трудностей является доминирование безызлучательной релаксации над излучательной, причиной которого является многофононная релаксация, приводящая к быстрому распаду лазерного уровня и низкому квантовому выходу люминесценции. Использование кристаллических матриц с очень коротким фононным спектром позволяет свести к минимуму безызлучательные потери. Для того чтобы не происхо-

дило тушение люминесценции, максимальная энергия фононов в таких средах должна быть ниже $400\ \text{cm}^{-1}$. Твердотельные лазерные халькогенидные материалы хорошо удовлетворяют этим требованиям.

Отметим ряд преимуществ селенида цинка в качестве матрицы для ионов переходных металлов: (i) двухвалентные ионы переходных металлов естественным образом занимают катионные позиции, не требующие компенсации заряда и искажения кристаллической решетки, (ii) полупроводники II–VI стремятся кристаллизоваться в структуре вюрцита и сфалерита (цинковая обманка), которые являются тетраэдрически координированными, при этом ионы переходных металлов в тетраэдрических положениях характеризуются большим квантовым выходом излучения, а также малыми временами жизни, (iii) низкие значения максимальной энергии фононов полупроводников II–VI приводят к увеличению квантового выхода за счет уменьшения скорости безызлучательной релаксации.

В работах [1,2] было предложено использовать ZnSe, легированный переходными элементами, в качестве широкополосного лазера, излучающего в среднем ИК-диапазоне и работающего при комнатной температуре (максимальная энергия фононов в ZnSe равняется $250\ \text{cm}^{-1}$). Было получено излучение в ZnSe:Cr в районе $2.35\ \mu\text{m}$. В дальнейшем были созданы импульсные

Обозначения образцов, используемых в экспериментах, и метод их получения

Обозначение образца	Образец	История получения
	ZnSe	Номинально чистый
479	ZnSe:Cr	Легирован хромом методом диффузии
338	ZnSe:Co	Легирован кобальтом в процессе роста кристалла из газовой фазы
363	ZnSe:Co	Легирован Co методом диффузии
414	ZnSe:Fe	Легирован железом методом диффузии
372	ZnSe:Er	Попытка легирования эрбием методом диффузии

лазеры и лазеры с непрерывным излучением на основе ZnSe:Cr и ZnS:Cr, а также других полупроводников II–VI, легированных ионами переходных металлов [3–8].

Интерес к материалу на основе ZnSe, легированному ионами Cr²⁺, объясняется чрезвычайной эффективностью лазера при комнатной температуре, а также широкой плавной перестройкой лазера в диапазоне длин волн 2–3.4 μm и его компактностью. В настоящее время эти лазеры, вероятно, являются самыми простыми и наиболее бюджетными источниками света в этом диапазоне длин волн. Эффективная лазерная генерация достигается в монокристаллах ZnSe, легированных ионами Cr²⁺ методом диффузии, при этом примесные ионы концентрируются в приповерхностной области и концентрация примеси может быть значительно большей, чем концентрация, полученная при легировании в процессе роста кристалла ZnSe.

Излучение лазера на кристалле ZnSe:Fe²⁺ имеет длину волны, перестраиваемую в области 3.77–5.05 μm [9–11]. Также кристаллы, легированные железом, используются как пассивные затворы лазеров на иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ) — ИАГ:Er³⁺ [12].

Селенид цинка, легированный кобальтом, имеет большое поперечное сечение поглощения и слабое поглощение возбужденным состоянием в области 1.5 μm , что позволяет использовать его в качестве насыщаемого поглотителя для чрезвычайно важного диапазона — лазера на стекле с эрбием в диапазоне 1.54 μm [13].

В зависимости от поставленной задачи легирование кристаллов ZnSe осуществлялось либо непосредственно во время выращивания объемных монокристаллов, либо путем диффузии, при этом диффузионный метод оказался более перспективным для применений.

При разработке материалов для квантовой электроники особое значение имеет определение и контроль содержания примесей переходных элементов в кристалле в определенном зарядовом состоянии. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее информативных методов диагностики переходных и редкоземельных элементов в кристаллах на электронном уровне. В настоящей работе ЭПР-диагностика использовалась для исследования кристаллов селенида цинка, легированного ионами хрома, железа, кобальта и эрбия. Исследовались два вида кристаллов, в которые

указанные примеси вводились как в процессе роста, так и методом диффузии.

2. Методика эксперимента

Кристаллы ZnSe выращивались по методике, представленной в работе [14]. Материал загрузки синтезировался из чистых компонентов Zn и Se в атмосфере аргона. Для получения очищенного поликристаллического материала порошок ZnSe сублимировался, при этом использовалась средняя фракция, как наиболее чистая. Процесс роста кристаллов осуществлялся в кварцевой ампуле, в верхней части которой находился чистый сублимат ZnSe, ниже располагалась ориентированная по оси $\langle 111 \rangle$ затравка, которая кладется на кварцевую подложку стороной Se вверх. Ампула наполнялась чистым водородом с давлением при комнатной температуре 0.45 бар и устанавливалась в печь таким образом, чтобы затравка находилась при максимальной температуре в течение одного часа, что обеспечивало очистку ее поверхности и термическое травление. После этого печь поднималась вверх, чтобы уже исходный сублимат находился при максимальной температуре, а подложка располагалась при более низкой температуре.

Легирование кристаллов ZnSe ионами переходных металлов осуществлялось или в процессе роста кристалла, или с помощью метода диффузии в условиях термодинамического равновесия фаз. При диффузионном методе легирования примесные ионы концентрируются в приповерхностной области, в этом случае примесь неравномерно распределяется в диффузионном слое и концентрация примеси у поверхности может быть на порядок больше, чем концентрация, полученная при легировании в процессе роста кристалла ZnSe. В таблице представлены образцы, используемые в экспериментах. Диффузия переходного металла (хрома, кобальта, железа) производилась одновременно с двух сторон кристалла. При оптической обработке кристалла, заключающейся в полировке граней, через которые осуществлялась диффузия, с каждой из сторон кристалла снимались слои одинаковой толщины. Ориентировочно (так как распределение примеси в образцах неоднородное) толщина обогащенного ионами Fe²⁺, Cr²⁺ или Co²⁺ слоя была равна 100 μm [11].

Кристалл ZnSe:Co (№ 338) выращивался в атмосфере водорода при давлении $P_{\text{H}_2} = 0.5$ бар с использованием

чистого ZnSe и синтезированного соединения Co с Se. Процесс шел 141 h при $T = 1180^\circ\text{C}$ на загрузке, а кристалл находился при $T = 1122^\circ\text{C}$. Из полученного кристалла были вырезаны и отполированы образцы, ориентированные в плоскости (100).

В кристалл ZnSe(100) (№ 372), полированный с двух сторон, размером $2.42 \times 14.8 \times 10 \text{ mm}$, был внедрен металлический эрбий при давлении 0.35 bar. Кристалл выращивался в течение 96 h при температуре в печи 1100°C . Затем он был снова отполирован и на выходе толщина образца составляла 1.83 mm.

Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol, работающем на частотах 9.3 GHz (X -диапазон). При работе в X -диапазоне использовался проточный гелиевый криостат, позволяющий изменять температуру в области 4–300 K. Спектры ЭПР рассчитывались с помощью программы В. Грачева R-Spectr, использующей прямую диагонализацию спинового гамильтониана.

3. Экспериментальные результаты и дискуссия

3.1. Оптическое пропускание.

На рис. 1, *a* приведены спектры оптического пропускания исследованных монокристаллов ZnSe в области длин волн $0.45\text{--}3.2 \mu\text{m}$. Спектры были зарегистрированы при комнатной температуре в кристаллах ZnSe: (0) — номинально чистом; (1) — с примесью хрома, введенной путем диффузии (образец 479); (2, 2') — с примесью кобальта, введенной путем диффузии (2 — образец 363), и в процессе роста кристалла (2' — образец 338); (3) — с примесью железа, введенной путем диффузии (образец 414).

В настоящей работе основной интерес представляли кристаллы, в которых наблюдалось сильное оптическое поглощение в инфракрасной области, обусловленное наличием двухзарядных ионов Cr^{2+} , Co^{2+} и Fe^{2+} . Как видно из зависимости (0), зарегистрированной в номинально-чистом кристалле ZnSe, во всей ИК-области нет полос поглощения и имеется только межзонное поглощение, начиная с длин волн $< 450 \text{ nm}$.

Примесные ионы переходных элементов замещают ионы Zn^{2+} в тетраэдрической решетке кубического кристалла ZnSe. На рис. 1, *b* приведена структура кристаллической ячейки ZnSe, в которой один из узлов цинка замещен примесным ионом переходного элемента. Показаны атомы ближайших трех оболочек относительно примеси: (1) в первой оболочке находятся четыре иона Se, расположенные вдоль осей $\langle 111 \rangle$ кристалла; (2) во второй — двенадцать ионов Zn, расположенные вдоль осей $\langle 110 \rangle$ кристалла; (3) в третьей — двенадцать ионов Se, расположенные вдоль осей $\langle 311 \rangle$ кристалла.

На рис. 1, *a*, зависимость 1, приведен спектр оптического пропускания образца № 479, представляющего собой кристалл ZnSe, в который хром введен методом диффузии. Аналогичный образец непосредственно

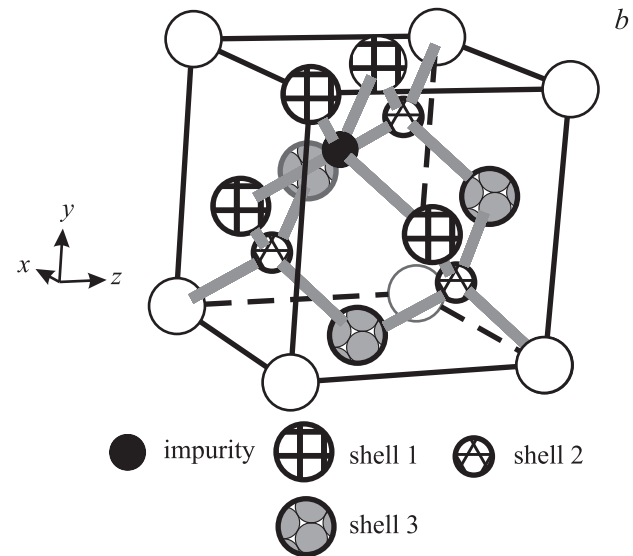
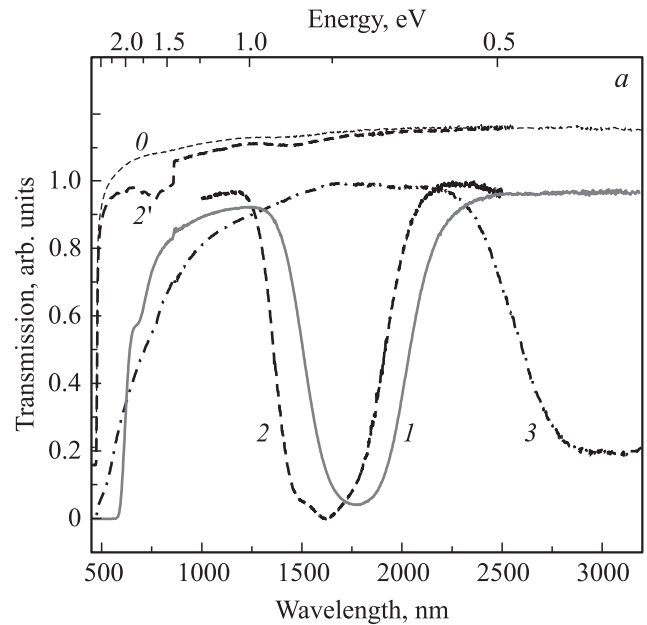


Рис. 1. *a* — спектры оптического пропускания, зарегистрированные при комнатной температуре в кристаллах ZnSe: (0) — номинально чистом; (1) — с примесью хрома, введенной путем диффузии (образец 479); (2, 2') — с примесью кобальта, введенной путем диффузии (2, образец 363) и в процессе роста кристалла (2', образец 338); (3) — с примесью железа, введенной путем диффузии (образец 414). Спектры (2') и (0) сдвинуты на 0.2 деления для наглядности. *b* — структура кристаллической ячейки ZnSe, в которой один из узлов цинка замещен примесным ионом переходного элемента.

использовался для получения лазерной генерации в ближнем ИК-диапазоне.

Свободный ион Cr^{2+} имеет электронную оболочку $3d^4$, нижнему энергетическому уровню соответствует терм 5D . В тетраэдрическом кристаллическом поле терм расщепляется на орбитальный триплет 5T_2 (нижний) и орбитальный дублет 5E . Дальнейшее расщепление

нижнего орбитального триплета на три уровня обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и эффектом Яна–Теллера, нижний из этих подуровней и является основным состоянием иона Cr^{2+} в кристалле ZnSe, который идентифицирован методом ЭПР. Результаты ЭПР-исследований будут рассмотрены ниже. В ИК-диапазоне, представляющем основной интерес для применений, наблюдалась одна полоса поглощения с максимумом в области длины волны $1.75 \mu\text{m}$ (0.72 eV). Согласно [15] эта полоса обусловлена внутрицентровыми переходами для иона Cr^{2+} между подуровнями нижнего триплета и его ближайшим возбужденным состоянием (переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$).

В настоящей работе исследовались два образца, легированные кобальтом: образец ZnSe, в который кобальт был введен в процессе роста № 338 и образец № 363, в который кобальт был введен путем диффузии. Свободный ион Co^{2+} имеет электронную оболочку $3d^7$, нижнему энергетическому уровню соответствует терм 4F . В тетраэдрическом кристаллическом поле терм расщепляется на орбитальный синглет 4A_2 (нижний энергетический уровень) и два орбитальных триплета 4T_1 и 4T_2 . Нижний из этих подуровней 4A_2 и является основным состоянием иона Co^{2+} в кристалле ZnSe, который идентифицирован методом ЭПР. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся в этом кристалле, будут рассмотрены далее. На рис. 1, *a* представлены спектры оптического пропускания образцов ZnSe № 363, зависимость 2 и № 338, зависимость 2'. В среднем ИК-диапазоне наблюдаются полосы поглощения в области $1.43 \mu\text{m}$ (0.83 eV) и $1.65 \mu\text{m}$ (0.75 eV), которые соответствуют внутрицентровым переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ иона кобальта Co^{2+} .

Исследовались несколько образцов ZnSe, в которые было введено железо методом диффузии, оптический спектр пропускания одного из них (№ 414) представлен на рис. 1, *a*, зависимость 3. Свободный ион Fe^{2+} имеет электронную оболочку $3d^6$, нижнему энергетическому уровню соответствует терм 5D . В тетраэдрическом кристаллическом поле терм расщепляется на орбитальный дублет 5E (нижний) и орбитальный триплет 5T_2 . Дальнейшее расщепление нижнего орбитального дублета на два уровня обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и эффектом Яна–Теллера, нижний из этих подуровней и является основным состоянием иона Fe^{2+} в кристалле ZnSe, который, однако, пока не был зарегистрирован методом ЭПР. В средней ИК-области оптические свойства кристаллов ZnSe:Fe характеризуются линией поглощения на $2.8 \mu\text{m}$ (0.44 eV), обусловленной внутрицентровыми оптическими переходами ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ иона железа. При оптической обработке кристалла, заключающейся в полировке граней, через которые осуществлялась диффузия, с каждой из сторон кристалла снимались слои одинаковой толщины. Указанное выше пропускание обусловлено как поглощением в двух идентичных приповерхностных слоях кристалла ZnSe, легированных Fe^{2+} , так и отражением от оптических поверхностей. Ориентировочно толщина обогащенного ионами Fe^{2+} слоя была равна $100 \mu\text{m}$.

По оценке, пропускание одного приповерхностного слоя для длины волны $2.94 \mu\text{m}$ составляло $\sim 40\%$ [11].

3.2. Исследования методом ЭПР.

3.2.1. Кристаллы ZnSe, легированные хромом методом диффузии. Ион Cr^{2+} ($3d^4$) занимает катионное положение в решетке, замещая ион Zn^{2+} , для свободного иона в соответствии с правилом Хунда формируется нижний терм 5D , суммарный спин $S = 2$. В кубическом (тетраэдрическая симметрия T_d) кристаллическом поле терм 5D расщепляется, и как уже отмечалось, наименьшей энергией обладает орбитальный триплет 5T_2 . Вследствие эффекта Яна–Теллера, вызывающего тетрагональное искажение решетки вдоль трех кубических направлений $\langle 100 \rangle$, происходит дальнейшее расщепление нижнего триплетного уровня на орбитальный дублет 5E и орбитальный синглет 5B_2 , последний и является основным состоянием, в котором регистрируется сигнал ЭПР [16].

На рис. 2, *a* приведены ориентационные зависимости спектров ЭПР-дефектов, вошедших в процессе диффузии хрома в номинально чистый кристалл ZnSe, зарегистрированных в X-диапазоне при 4 К в образце № 479. Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла. Наблюдаются многочисленные анизотропные линии ЭПР. Спектры ЭПР, принадлежащие центрам Cr^{2+} , которые и представляют основной интерес для применений, выделены жирными линиями.

Спектры ЭПР в первом приближении описываются спиновым гамильтонианом (без учета слагаемых, описывающих кубическое кристаллическое поле, которые слабо отражаются на сигналах ЭПР в связи с большим влиянием аксиального кристаллического поля)

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B B_z \hat{S}_z + g_{\perp} \mu_B (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) + D[\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1)]. \quad (1)$$

В (1) для Cr^{2+} центра $S = 2$ и ось z направлена вдоль одного из трех направлений $\langle 100 \rangle$ кристалла, вдоль которого происходит тетрагональное искажение решетки. Наблюдается малая анизотропия электронного g -фактора: $g_{\parallel} = 1.96$, $g_{\perp} = 1.98$; параметр D характеризует аксиальное кристаллическое поле, $D = -2.48 \text{ cm}^{-1}$, т.е. в X-диапазоне выполняется условие, при котором тонкое расщепление значительно больше зеемановского расщепления. На рис. 2, *b* показаны экспериментальные угловые зависимости линий ЭПР центров Cr^{2+} (1) и рассчитанные ориентационные зависимости в виде сплошных линий. Расчет производился с отклонением 1 градус от плоскости (110) , чтобы объяснить слабое расщепление линий. Положение наиболее интенсивных линий ЭПР, наблюдавшихся на рис. 2, *a* и не принадлежащих центрам Cr^{2+} , показывают (2). Ориентационные зависимости в пределах экспериментальной ошибки соответствуют рассчитанным зависимостям с параметрами спинового гамильтониана, приведенными выше. Все остальные сигналы, принадлежащие другим примесям переходных элементов в различных зарядовых

состояниях, являются нежелательными, и основной задачей дальнейших исследований является минимизация их содержания. Все эти примеси имеют низкое содержание изотопов с магнитными моментами, поскольку во всех спектрах отсутствует сверхтонкая структура, т.е. основными кандидатами являются примесь железа, никеля, а также хрома в другом зарядовом состоянии. В работах [17,18] было показано, что железо в зарядовом состоянии Fe^{3+} легко образует комплексы с другими примесями (типа меди, лития, мышьяка). Эти комплексы характеризуются резко анизотропными спектрами ЭПР, отличающимися большими расщеплениями тонкой

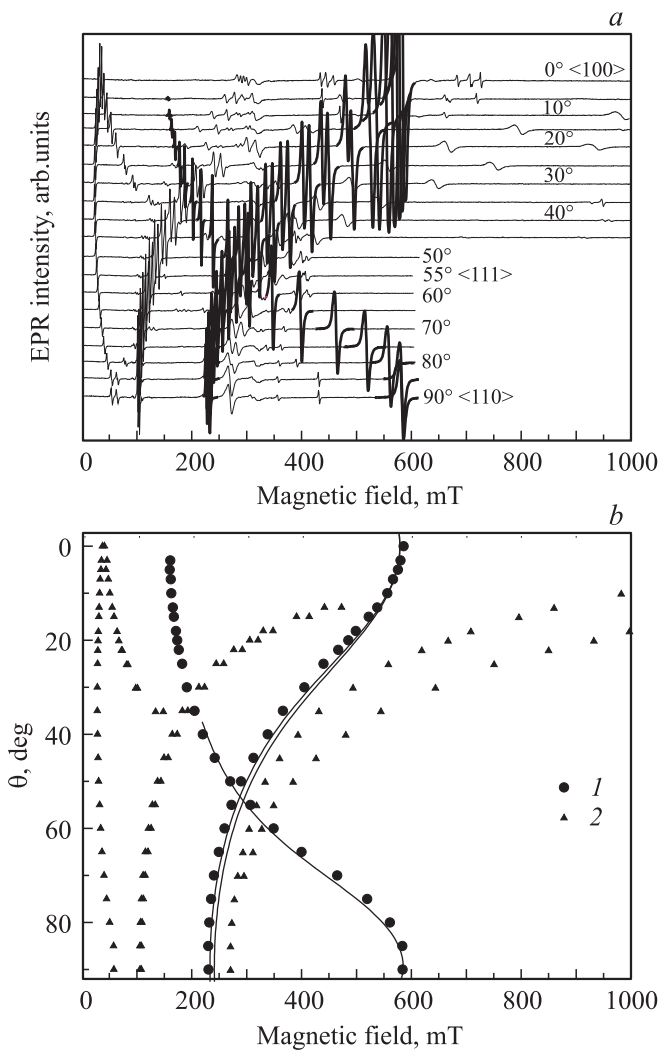


Рис. 2. *a* — ориентационные зависимости спектров ЭПР дефектов хрома, вошедших в процессе диффузии в номинально чистый кристалл ZnSe, зарегистрированных при 4 К в X-диапазоне в образце № 479. Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла. Жирными линиями выделены сигналы ЭПР, принадлежащие центрам Cr^{2+} . *b* — экспериментальные (1) и рассчитанные (сплошные линии) ориентационные зависимости линий ЭПР центров Cr^{2+} . (2) — показывают положение наиболее интенсивных линий ЭПР, наблюдавшихся на рис. 2, *a* и не принадлежащих центрам Cr^{2+} .

структуры. Ряд анизотропных сигналов ЭПР, которые наблюдаются во всем диапазоне магнитных от малых полей (от 20 до 1000 мТ) на рис. 2, *a, b*, принадлежит, по-видимому, таким комплексам и более детальный анализ этих спектров будет проведен в последующих публикациях. Свидетельством наличия железа в диффузионном слое являются результаты исследования образца № 479 методом фото-ЭПР. Облучение этого кристалла полным светом ртутной лампы приводит к появлению сигнала ЭПР центров Fe^{3+} в кубическом окружении (подобные спектры Fe^{3+} будут рассмотрены детально ниже). Таким образом, вместе с хромом в кристалл ZnSe происходит диффузия железа, которое, по-видимому, частично связывается с другими примесями, приводя к анизотропным спектрам ЭПР, наблюдаемым на рис. 2, *a, b*. В настоящей работе отметим только, что ЭПР-диагностика очевидно позволит минимизировать содержание этих нежелательных примесей при изготовлении лазерных материалов.

3.2.2. Кристаллы ZnSe, легированные кобальтом. На рис. 3, *a* показаны спектры ЭПР, зарегистрированные в X-диапазоне при двух температурах 15 К и 35 К в кристалле ZnSe, выращенном с примесью кобальта (образец № 338). При 15 К наблюдаются сигналы ЭПР-ионов Co^{2+} и Fe^{3+} в кубическом окружении, при повышении температуры до 35 К спектры ЭПР-центров Co^{2+} исчезают, при этом интенсивность сигналов ЭПР-центров Fe^{3+} возрастает. Ориентационные зависимости спектров ЭПР-центров Fe^{3+} , зарегистрированные в X-диапазоне при 35 К в образце № 338, представлены на рис. 3, *b*. Электронная конфигурация $Fe^{3+} 3d^5$, вследствие полузаполненной 3d-оболочки основное состояние является орбитальным синглетом и соответствует терму 6A , полный электронный спин $S = 5/2$. Спектры описываются спиновым гамильтонианом [19]

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{B}\hat{S} + (a/6)[\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - (1/5)S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)], \quad (2)$$

где a отражает кубическое кристаллическое поле. Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла. Штриховые линии показывают ориентационные зависимости положений линий при вращении в плоскости (110), соответствующие переходам между подуровнями $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ (центральная линия), $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = 3/2$ и $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = -3/2$ (крайние линии) и $M_S = 3/2 \leftrightarrow M_S = 5/2$ и $M_S = -3/2 \leftrightarrow M_S = -5/2$ (внутренние, наименее интенсивные линии). За исключением центрального перехода, линии остальных переходов уширяются из-за напряжений в кристалле, при этом наличие этих линий в спектре ЭПР отражает высокое качество кристалла. Параметры спектров ЭПР: $g = 2.047$, $a = 45 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ соответствуют полученным в работе [19]. Справа на рис. 3, *b* показана ориентационная зависимость центрального перехода $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ в увеличенном масштабе. Наблюдается сверхтонкое (СТ)-взаимодействие с ближайшими четырьмя ядрами Se первой координационной сферы (рис. 1, *b*). Ориентационные

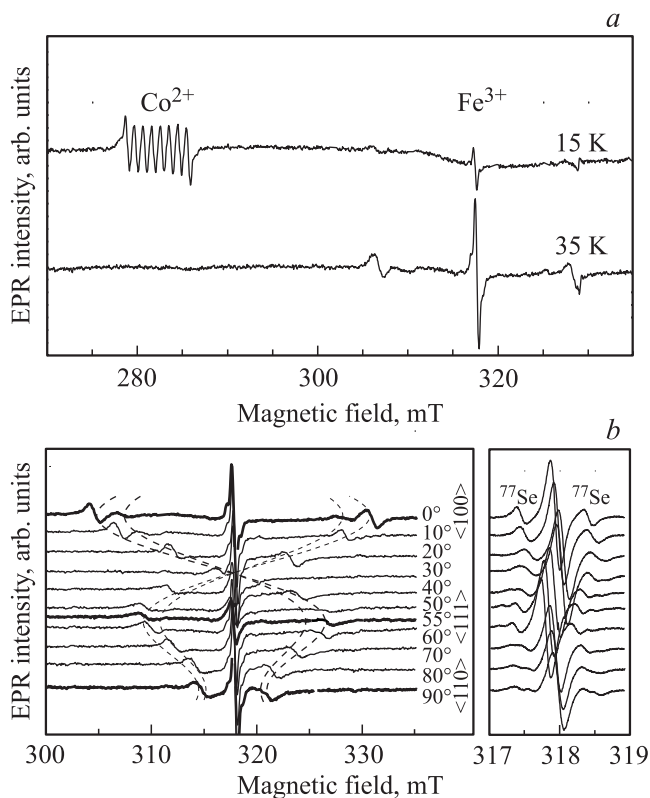


Рис. 3. *a* — спектры ЭПР, зарегистрированные в X -диапазоне при угле $\theta = 10^\circ$ и двух температурах 15 и 35 К в кристалле ZnSe, выращенном с примесью кобальта (№ 338). *b* — ориентационные зависимости спектров ЭПР-центров Fe^{3+} , зарегистрированных при 35 К в образце № 338. Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла. Штриховыми линиями показаны расчетные ориентационные зависимости положений линий ЭПР для компонент тонкой структуры. Справа на рис. 3, *b* показана ориентационная зависимость центрального перехода $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ в увеличенном масштабе.

зависимости СТ-взаимодействий описываются путем добавления к спиновому гамильтониану (2) терма

$$\hat{A}\hat{S}\hat{I} + \hat{\Sigma}\hat{S}\hat{A}_n\hat{I}_n, \quad (3)$$

первое слагаемое относится к СТ-взаимодействию с собственным ядром железа, которое вследствие низкого содержания изотопа ^{57}Fe (2.15%) с ядерным магнитным моментом ($I = 1/2$) не проявляется в спектре ЭПР; второе слагаемое отражает СТ-взаимодействия с ближайшими ядрами лигандного атома n , в спектрах ЭПР проявляется только СТ-взаимодействие с четырьмя атомами Se (^{77}Se , 7.5%, $I = 1/2$), находящимися в первой координационной сфере иона Fe^{3+} . Проявление в спектрах ЭПР СТ-структуры свидетельствует о высоком качестве кристалла, т.е. СТ-структура вместе с тонкой структурой могут служить характеристикой материала.

На рис. 3, *a* виден сигнал ЭПР-ионов Co^{2+} с характерной СТ-структурой из восьми линий, возникающей из-за СТ-взаимодействия с ядерным спином изотопа

^{59}Co ($I = 7/2$) с распространенностью 100%. Ионы Co^{2+} имеют электронную конфигурацию $3d^7$, основное состояние соответствует терму 4A_2 , $S = 3/2$. Спиновый гамильтониан для ионов Co^{2+} в монокристалле ZnSe приведен в работах [19,20]. Электронный g -фактор для Co^{2+} $g = 2.27$. Сравнительно низкая концентрация ионов Co^{2+} , которая реализуется при легировании кристалла в процессе выращивания, не представляет интереса для практических применений. Основной интерес в настоящей работе вызывают кристаллы ZnSe, в которые кобальт вводился в кристалл в процессе диффузии.

На рис. 4, *a* представлены ориентационные зависимости спектров ЭПР-центров Co^{2+} , зарегистрированные

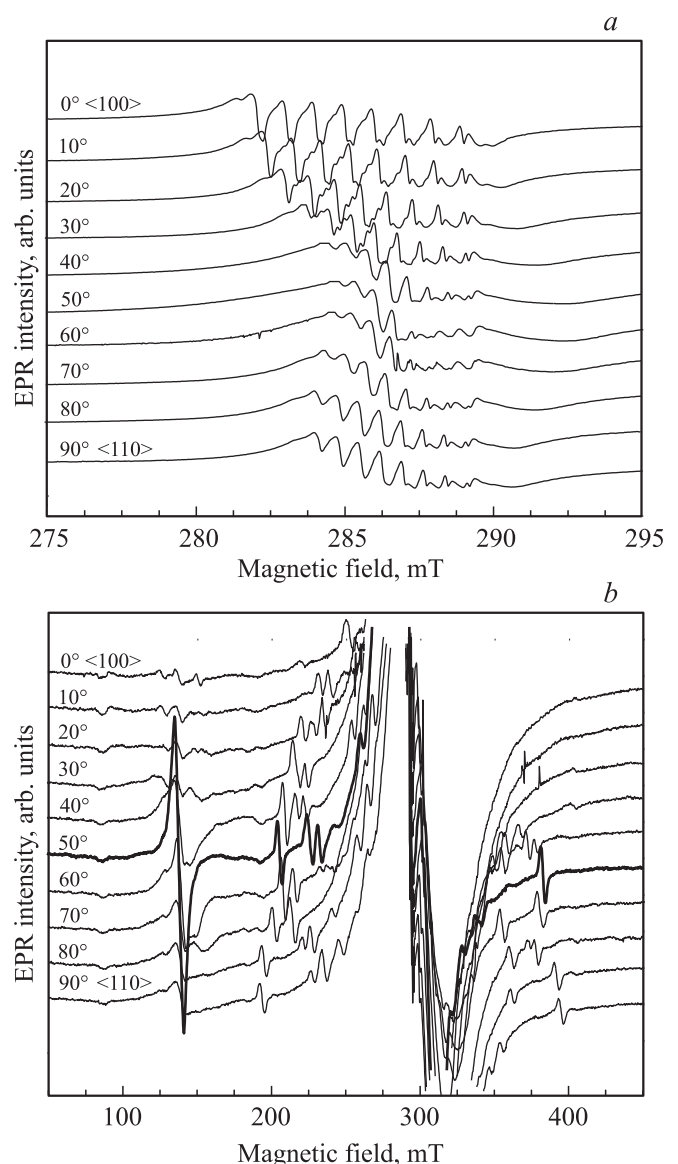


Рис. 4. *a* — ориентационные зависимости спектров ЭПР-центров Co^{2+} , зарегистрированные в X -диапазоне при 4 К в кристалле ZnSe:Co (образец № 363), при вращении магнитного поля в плоскости (110) кристалла. *b* — спектры ЭПР те же, что и на рис. 4, *a*, зарегистрированные с большим усилением для наблюдения дополнительных линий ЭПР.

в X-диапазоне при 4 К в кристалле ZnSe, в который кобальт вводился методом диффузии (образец № 363). Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла. В отличие от кристаллов, в которые кобальт вводился в процессе выращивания, спектры ЭПР-центров Co^{2+} в диффузионном слое на несколько порядков более интенсивные, что свидетельствует о высокой концентрации кобальта, вводимого методом диффузии. Однако при введении кобальта методом диффузии наряду с ионами Co^{2+} , представляющих практический интерес, образуются дефекты, ухудшающие характеристики материала. На рис. 4, *b* показаны те же спектры ЭПР, что и на рис. 4, *a*, зарегистрированные с большим усилением. Видно наличие дополнительных линий, часть которых представляющих дефекты со спинами больше 1/2 и параметрами тонкой структуры порядка 100 мТ, ориентированными вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, то есть в направлениях, в которых находятся ближайшие одноименные узлы решетки (рис. 1, *b*). Эти дефекты, по-видимому, возникают в процессе диффузии кобальта. Также имеется спектр ЭПР в области 120–150 мТ, который достигает максимальной интенсивности в ориентации магнитного поля близкой к направлению $\langle 111 \rangle$ кристалла.

3.2.3. Кристаллы ZnSe, легированные железом в процессе диффузии. В кристаллах ZnSe, легированных железом в процессе диффузии (образец № 414), наблюдались спектры ЭПР ионов Co^{2+} и Mn^{2+} в кубическом окружении. Спектры ЭПР-ионов Fe^{2+} наблюдать не удалось; насколько нам известно, пока такие спектры методом ЭПР в кристалле ZnSe не зарегистрированы. Тем не менее, поскольку оптически ионы Fe^{2+} регистрируются, и более того, используются для создания лазеров, важно получить информацию о степени совершенства диффузионного слоя на поверхности кристалла, являющегося активным материалом для лазерного излучения. Поскольку ионы Co^{2+} и Mn^{2+} входят в качестве неконтролируемых примесей в процессе диффузии одновременно с железом, спектры ЭПР этих ионов могут служить меткой для контроля диффузионного слоя. На рис. 5, *a* показаны ориентационные зависимости кристалла ZnSe, в который была проведена диффузия железа. Видны характерные спектры ЭПР-ионов Co^{2+} и Mn^{2+} в кубическом окружении. Электронная конфигурация Mn^{2+} (подобно Fe^{3+}) $3d^5$, основное состояние является орбитальным синглетом и соответствует терму 6A_1 , полный электронный спин $S = 5/2$, 100% изотопа ${}^{55}\text{Mn}$ с $I = 5/2$. Спектры описываются спиновым гамильтонианом (2) с добавлением СТ взаимодействия в виде выражения (3) [20]. Штриховыми линиями показаны расчетные зависимости положений линий ЭПР для ионов Mn^{2+} для компонент тонкой структуры марганца. *b* — ориентационные зависимости спектров ЭПР-ионов Co^{2+} в образце 414, зарегистрированные при 4 К в X-диапазоне.

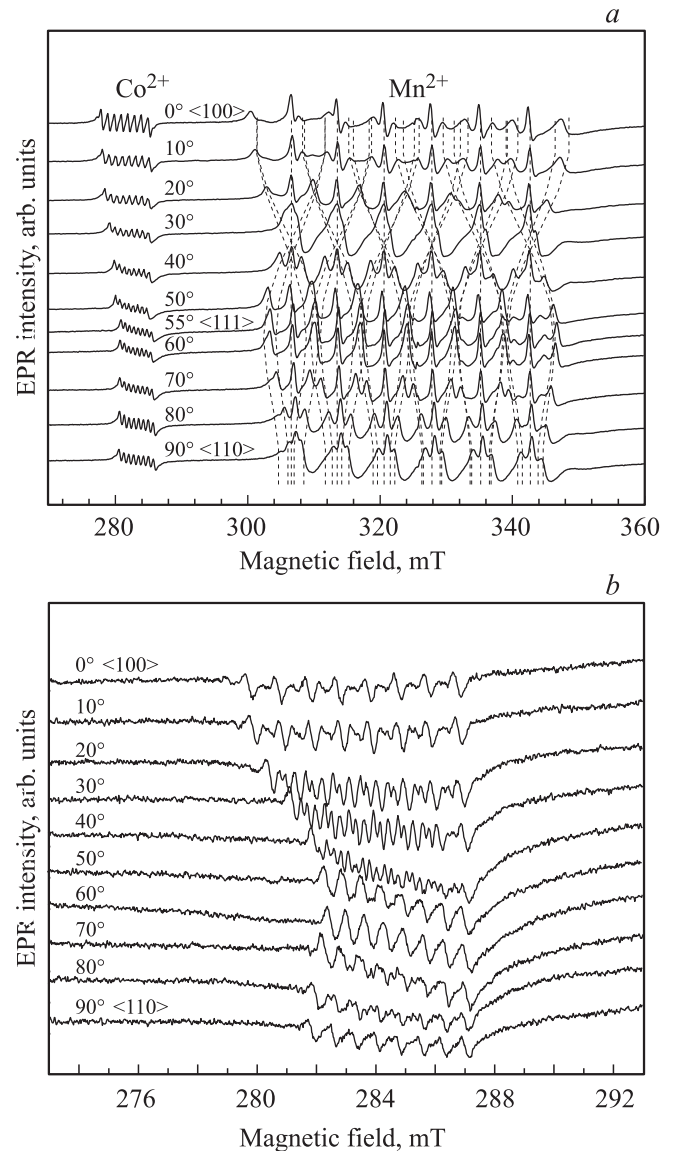


Рис. 5. *a* — ориентационные зависимости спектров ЭПР в кристалле ZnSe, в который была проведена диффузия железа (образец 414), зарегистрированные при 20 К в X-диапазоне. Штриховыми линиями показаны расчетные зависимости положений линий ЭПР для ионов Mn^{2+} для компонент тонкой структуры марганца. *b* — ориентационные зависимости спектров ЭПР-ионов Co^{2+} в образце 414, зарегистрированные при 4 К в X-диапазоне.

слое, что и ионы Fe^{2+} , спектры ЭПР Mn^{2+} используются нами в качестве меток, для диагностики качества кристалла ZnSe в области диффузионного слоя после проведения диффузии железа. Наличие сравнительно узких линий тонкой структуры свидетельствует о высоком качестве кристалла в диффузионном слое, несмотря на высокую концентрацию железа в этом слое, которая следует из спектра оптического поглощения ионами железа (см. рис. 1, линия 3).

На рис. 5, *b* показаны ориентационные зависимости сигналов ЭПР ионов Co^{2+} , зарегистрированные в том же

диффузионном слое при пониженной температуре 4 К и представленные в увеличенном масштабе по сравнению с рис. 5, *a*. Видны сравнительно узкие линии, свидетельствующие о высоком качестве кристалла. При высоких концентрациях ионов Co^{2+} спектры ЭПР уширяются из-за диполь-дипольного взаимодействия ионов Co^{2+} между собой, что демонстрируется на рис. 4, *a* для высоких концентраций этих ионов в диффузионном слое после диффузии кобальта.

3.2.4. Легирование кристаллов ZnSe эрбием путем диффузии. Легирование эрбием кристаллов

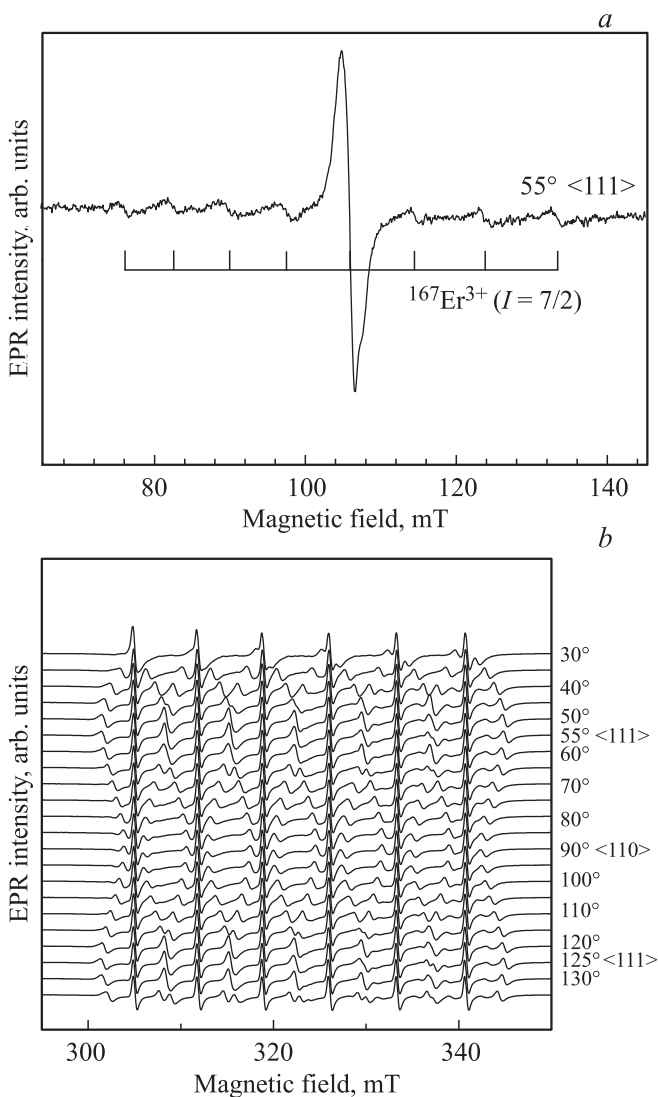


Рис. 6. Спектры ЭПР номинально чистого кристалла ZnSe, в который была проведена диффузия эрбия (образец 372). *a* — спектр ЭПР-ионов Er^{3+} , зарегистрированный в X -диапазоне при температуре 4 К для ориентации магнитного поля вдоль оси $\langle 111 \rangle$ кристалла. Набором вертикальных меток показана сверхтонкая структура эрбия. *b* — ориентационные зависимости зарегистрированных в X -диапазоне при температуре 6 К спектров ЭПР-ионов Mn^{2+} в кубическом окружении, вошедших в кристалл в процессе диффузии как неконтролируемая примесь. Вращение магнитного поля производилось в плоскости (110) кристалла.

ZnSe представляет особый интерес, поскольку ионы Er^{3+} имеют лазерные полосы люминесценции в наиболее важном для применений ИК-диапазоне. На рис. 6, *a* показан спектр ЭПР, зарегистрированный при 4 К в кристалле ZnSe, в который эрбий вводился методом диффузии (образец № 372). Электронная конфигурация Er^{3+} $4f^{11}$ ($^4I_{15/2}$). Спектр зарегистрирован в ориентации магнитного поля вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кристалла. Виден спектр ЭПР-ионов Er^{3+} с характерной СТ-структурой из восьми линий, обусловленных СТ-взаимодействием с ядерным магнитным моментом изотопа ^{167}Er , имеющего ядерный спин $I = 7/2$, природное содержание 22.9%. Интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшается при отклонении ориентации от направления $\langle 111 \rangle$. Величина электронного g -фактора $g = 5.95$ близка к 6 и свидетельствует о том, что ион Er^{3+} , замещающий ион цинка, находится в кубическом окружении и имеет основное состояние Γ_7 для T_d -симметрии [21].

Наряду с эрбием в кристалл в процессе диффузии вошел марганец. На рис. 6, *b* приведена ориентационная зависимость сигнала ЭПР-ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении, видны компоненты тонкой структуры марганца. Поскольку ионы Mn^{2+} находятся в примерно том же диффузионном слое, что и ионы Er^{3+} , спектры ЭПР Mn^{2+} могут использоваться в качестве меток для диагностики качества кристалла ZnSe в области диффузионного слоя. Наличие сравнительно узких и интенсивных компонент тонкой структуры в спектрах ЭПР Mn^{2+} , ширина и интенсивность которых характеризует наличие напряжений в кристалле, свидетельствует о хороших кристаллических свойствах диффузионного слоя.

4. Заключение

Идентифицированы спектры ЭПР переходных элементов в различных зарядовых состояниях в лазерных материалах на основе кристаллов селенида цинка ZnSe, активированных хромом, кобальтом и железом методом диффузии. Показано, что в результате диффузии хрома, кобальта или железа, используемых для создания активных материалов для квантовой электроники (лазеров, затворов), работающих в среднем инфракрасном диапазоне, наряду с рабочей примесью (Cr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) в диффузионном слое обнаружены спектры ЭПР сопутствующих примесей. Предложено использовать ЭПР диагностику этих примесей при разработке режимов, позволяющих минимизировать концентрации сопутствующих примесей, ухудшающих рабочие характеристики лазерных материалов. Встраивание в решетку в процессе диффузии переходных металлов ионов сопутствующей примеси Mn^{2+} , характеризующейся чрезвычайно информативными спектрами ЭПР, позволяет использовать ионы Mn^{2+} в качестве идеальной метки для контроля на электронном уровне кристаллической структуры активного диффузионного слоя. Продемонстрирована также возможность с помощью спектров

ЭПР ионов Mn^{2+} контролировать диффузионный слой, возникающий в процессе диффузии эрбия. ЭПР диагностика может быть использована также для определения скорости диффузии переходных и редкоземельных ионов в лазерные материалы на основе ZnSe.

Список литературы

- [1] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.P. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 885 (1996).
- [2] R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. DeLoach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, K.T. Chen, A. Burger. *IEEE J. Quantum Electron.* **33**, 609 (1997).
- [3] A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, S. Kuck. *Appl. Phys. B* **72**, 253 (2001).
- [4] I.T. Sorokina, E. Sorokin, A. Di Lieto, M. Tonelli, R.H. Page, K.I. Schaffers. *JOSA B* **18**, 926 (2001).
- [5] I.T. Sorokina. *Opt. Mater.* **26**, 395 (2004).
- [6] E. Sorokin, S. Naumov, I.T. Sorokina. *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electron.* **11**, 3, 690 (2005).
- [7] I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov. *Solid-State Mid-IR Laser Sources*, Springer-Verlag, Berlin, Germany (2003). P. 255.
- [8] N.N. Il'ichev, P.V. Shapkin, E.S. Gulyamova, A.V. Kir'yanov, A.S. Nasibov. *Laser Phys.* **20**, 1091 (2010).
- [9] 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. Quantum Electron.* **42**, 9, 907 (2006).
- [10] J.J. Adams, C. Bibeau, R.H. Page, D.M. Krol, L.H. Furu, S.A. Payne. *Opt. Lett.* **24**, 23, 1720 (1999).
- [11] Н.Н. Ильичев, В.П. Данилов, В.П. Калинушкин, М.И. Студеникин, П.В. Шапкин, А.С. Насибов. *Квантовая электроника* **38**, 2, 1 (2008).
- [12] А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, В.Г. Полушкин, М.П. Фролов. *Квантовая электроника* **36**, 1, 1 (2006).
- [13] Н.Н. Ильичев, П.П. Пашинин, П.В. Шапкин, А.С. Насибов. *Квантовая электроника* **37**, 974 (2007).
- [14] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. *J. Cryst. Growth* **161**, 51 (1996).
- [15] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts. *Phys. Rev. B* **2**, 11, 4313 (1970).
- [16] J.T. Vallin, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B* **9**, 5, 2051 (1974).
- [17] W.C. Holton, M. de Wit, T.L. Estle, B. Dischler, J. Schneider. *Phys. Rev.* **169**, 2, 359 (1968).
- [18] R.K. Watts, *Phys. Rev. B* **2**, 5, 1239 (1970).
- [19] T.L. Estle, W.C. Holton. *Phys. Rev.* **150**, 1, 159 (1966).
- [20] F.S. Ham, G.W. Ludwig, G.D. Watkins, H.H. Woodbury. *Phys. Rev. Lett.* **5**, 5, 468 (1960).
- [21] J.D. Kingsley, M. Aven. *Phys. Rev.* **155**, 2, 235 (1967).