

на правах рукописи



Гладилин Андрей Александрович

Структурные и оптические свойства
кристаллов селенида и сульфида цинка,
легированных железом и хромом

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2020

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Федеральный Исследовательский Центр “Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук”

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Калинушкин Виктор Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
главный научный сотрудник
Витухновский Алексей Григорьевич
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Российской академии наук

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Кузнецов Петр Иванович
Институт радиотехники и электроники
им. В. А. Котельникова Российской академии
наук

Ведущая организация: Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук

Защита состоится **«25» мая 2020 г.** в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при ИОФ РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корпус 1, конференц-зал. С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <http://diss.gpi.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2020 г.

И.о. Ученого секретаря
диссертационного совета Д 002.063.02,
доктор физико-математических наук

 В.В. Глушков

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию оптических и структурных свойств кристаллов селенида цинка, сильнолегированных железом и хромом методом термодиффузии. Особое внимание уделено исследованию катодолюминесценции в среднем ИК диапазоне и результатам пространственного распределения в объеме образцов люминесцентных характеристик, полученных с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии в видимом диапазоне.

Актуальность исследуемой проблемы. Средний инфракрасный диапазон традиционно представляет интерес для фундаментальных исследований и прикладных применений. В последние годы кристаллические полупроводники на основе халькогенидов цинка, легированные переходными металлами, являются перспективными материалами в качестве активной среды для лазеров среднего инфракрасного диапазона. К настоящему времени наибольшие успехи были достигнуты на кристаллах селенида цинка, легированного железом. Первая работа была опубликована в 1999 г., в которой обсуждались генерационные характеристики ZnSe:Fe при азотных температурах. Для создания инверсной населенности использовались лазеры среднего ИК диапазона, так как полоса поглощения железа лежит в диапазоне 2,5 – 3,5 мкм. Основными источниками накачки были лазеры Er:YAG (2,9 мкм) и электроразрядные нецепные HF/DF (2,6 – 3,1 мкм) лазеры.

В 2005-2006 годах была получена генерация при комнатной температуре, а в 2008 году в Институте Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН реализована схема генерации при комнатной температуре в одночастотном режиме. В 2014 году при накачке HF лазером была получена суммарная энергия генерации около 30 мДж на длине волны 4,5 – 4,7 мкм. В настоящее время лучшие лазерные характеристики – 1,2 Дж в импульсе при длительности 100 нс при комнатной температуре.

Ввиду сложности использования указанных выше лазеров для создания “промышленных” лазерных систем на основе ZnSe:Fe, ведется поиск новых типов оптического возбуждения ионов железа. Одно из направлений исследований – солегирование матрицы полупроводника железом и другими примесями. Наибольшее внимание было уделено кобальту и хрому. При этом

идет накачка солеганда, и реализуется передача энергии к железу. Данная схема позволяет использовать для накачки источники, работающие в более коротковолновом диапазоне.

Другое направление – интеграция кристалла ZnSe:Fe в промышленные лазеры. В 2018 году сообщалось о получении излучения с длиной импульса 50 нс, частотой 200 Гц и энергией в импульсе 2 мкДж при использовании Er:YLF резонатора. Идут разработки в области нано- и микроустройств. В том же году сообщалось о получении генерации одиночного микрокристалла ZnSe:Fe при возбуждении Er:YAG лазером: центр линии излучения – 4,24 мкм, ширина линии ~ 10 нм, порог генерации $\sim 7,4$ мДж в импульсе.

Однако вплоть до настоящего времени не удавалось создать “промышленные” варианты малогабаритного, высокоэффективного с высокой средней мощностью лазера на основе ZnSe:Fe с использованием оптической накачки. Альтернативным источником накачки может служить ударная ионизация Fe^{2+} высокоэнергетическими “горячими” электронами. Для использования данной технологии необходимы данные о структуре кристалла, составе и пространственном распределении примесно-дефектных центров в нем. Кроме того, эти знания представляют самостоятельный научный интерес. Систематические данные, описывающие дефектно-примесные структуры сильнолегированных железом и хромом кристаллов A₂B₆, в литературе отсутствуют.

Целью диссертационной работы является изучение примесно-дефектного состава селенида и сульфида цинка, легированных переходными металлами, влияния параметров легирования на распределение примесей и дефектов в объеме кристалла, а также исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК диапазона при формировании инверсной населенности в ионах активатора путем ударного возбуждения горячими электронами. Для решения поставленных целей были решены следующие задачи:

- исследование примесно-дефектного состава нелегированных и легированных железом и хромом с помощью термодиффузии кристаллов селенида и сульфида цинка;

- исследование пространственного распределения центров излучательной и безызлучательной рекомбинации в этих кристаллах при двухфотонном возбуждении неравновесных носителей заряда;
- определение концентрационных профилей легирующих компонентов и исследование влияния природы и концентрации ионов (Fe, Cr) на характеристики люминесценции образцов ZnSe:Cr, ZnSe:Fe при двухфотонном возбуждении неравновесных носителей заряда;
- исследование оптических характеристик ZnSe:Fe при возбуждении атомов Fe²⁺ пучком электронов с энергией десятки кэВ.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Показано, что в кристаллах селенида и сульфида цинка в результате легирования с помощью термодиффузии железом (хромом) образуются как минимум 3 типа примесно-дефектных центров.
2. Показано, что легирование кристаллов ZnSe и ZnS переходными металлами Fe (Cr) сопровождается образованием большого количества примесно-дефектных центров и приводит к формированию локальных областей, характеризующиеся повышенной интенсивностью люминесценции, параллельных поверхности легирования и шириной сотни микрон. Данное явление наблюдается в результате легирования железом и хромом всех исходных (нелегированных) кристаллов ZnSe и ZnS при всех используемых в данной работе способах легирования. Показано, что оно типично для полупроводников, легированных с помощью термодиффузии.
3. Продемонстрировано подавление интенсивности краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа в кристаллах ZnSe:Fe и обнаружен эффект ее частичного восстановления в результате отжига в атмосфере цинка. Показано, что “гашение” люминесценции может быть связано не только с рекомбинацией через ионы железа, но и с загрязнением кристалла в процессе легирования.
4. Впервые зарегистрирована люминесценция ионов железа в кристаллах селенида цинка при температурах 77 и 300 К при возбуждении пучком

электронов с энергией в несколько десятков кэВ в диапазоне 3,6 – 4,4 мкм. Регистрируемый спектр люминесценции, ее кинетика и влияние на эти параметры температуры соответствуют переходу электрона с уровня 5T_2 на уровень 5E ионов железа.

5. Исследована зависимость интенсивности и кинетики люминесценции в среднем ИК диапазоне, образованная переходом электронов с уровня 5T_2 на уровень 5E ионов железа в кристаллах ZnSe, от концентрации железа при возбуждении ионов железа пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ при температурах 77 и 300 К в интервале концентраций железа 0,01 – 14 масс. %. Определено, что оптимальными для создания инверсной населенности ионов железа с помощью “горячих” электронов являются кристаллы монокристаллического ZnSe, легированные Fe с концентрацией 0,5 – 1 масс. %, отожженные в атмосфере цинка.

Практическая значимость работы заключается в исследовании влияния процессов легирования на примесно-дефектный состав и пространственное распределение примесно-дефектных центров в объеме кристалла. Изучение их природы и распределения в кристалле позволяет оптимизировать процесс роста наиболее перспективных образцов. Исследование влияния указанных выше характеристик используемых материалов позволит подойти к решению проблемы создания малогабаритного, высокоэффективного и достаточно мощного (со средней мощностью порядка Вт и больше) источника когерентного излучения, работающего с перестройкой волны излучения в диапазоне 4 – 5 мкм. Такие системы крайне необходимы для широкого спектра применений: зондирование атмосферы, спектроскопия газов, медицина и другие.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Кристаллы ZnSe и ZnS, легированные железом (хромом) в аргоне, загрязняются во время процесса легирования как минимум тремя типами примесно-дефектных центров – двумя диффундирующими вместе с железом(хромом) из зоны легирования, и одним, распределенным по всему объему кристалла.

2. Легирование кристаллов ZnSe и ZnS переходными металлами Fe (Cr) сопровождается образованием большого количества примесно-дефектных центров и формированием протяженных локальных областей шириной сотни микрон, характеризующихся повышенной интенсивностью люминесценции и расположенных параллельно поверхности легирования. Образование этих областей происходит в результате совместной диффузии железа (хрома) и как минимум двух типов примесно-дефектных центров с разными коэффициентами диффузии. Данный результат является общим свойством для полупроводников, в которых есть пространственные градиенты концентраций рекомбинационно-активных примесно-дефектных центров.
3. Гашение краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа, связано не только с рекомбинацией носителей заряда через ионы железа, но и с загрязнением кристалла в процессе легирования.
4. При облучении пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ кристаллов селенида цинка, легированных железом, наблюдается люминесценция в диапазоне от 3,6 до 4,4 мкм, обусловленная излучательным переходом между уровнями внутрицентровых состояний 5T_2 и 5E ионов Fe^{2+} .
5. Загрязнение кристаллов в процессе легирования различными примесно-дефектными центрами оказывает большее влияние на эффективность возбуждения ионов Fe^{2+} в ZnSe:Fe пучком горячих электронов, чем наличие крупных структурных дефектов.
6. При увеличении концентрации Fe в кристаллах ZnSe:Fe наблюдается эффект концентрационного тушения времени жизни электрона на возбужденном уровне 5T_2 иона Fe^{2+} при температуре 77 К.

Личный вклад автора является определяющим: все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В частности, автором проведены обработка и анализ экспериментальных данных, полученных с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии; создана уникальная установка, позволяющая исследовать люминесценцию

в среднем ИК диапазоне при облучении образцов потоком электронов с энергией в несколько десятков кэВ; проведены спектральные и кинетические исследования катодолюминесценции в среднем ИК диапазоне, в том числе автор участвовал в подготовке образцов к исследованиям катодолюминесценции, а также в оформлении результатов для статей и тезисов конференций.

Апробация работы проводилась более чем на 15 основных российских и международных конференциях, в том числе:

- XII Российская конференция по физике полупроводников, г. Москва, Россия, сентябрь 2015.
- XVII Всероссийская молодежная конференция по «Физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто - и наноэлектроника», г. Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2015.
- Международная конференция «The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT)», г. Минск, Белоруссия, сентябрь 2016.
- Международная конференция «Defects - Recognition Imaging and Physics in Semiconductors», г. Вальядолид, Испания, октябрь 2017.
- XVI Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», г. Н. Новгород, Россия, май 2018.
- Международная конференция «Оптика лазеров» (Laser Optics 2018), г. Санкт-Петербург, Россия, июнь 2018.
- Международная конференция «Conference on Lasers and Electro-Optics / Europe and European Quantum Electronics Conference» (CLEO[®] / Europe-EQEC), г. Мюнхен, Германия, июнь 2019.
- XV Международная конференция «Diffusion in Solids and Liquids - DSL2019», г. Афины, Греция, июнь 2019.
- Международная конференция «Laser Congress», г. Вена, Австрия, октябрь 2019.

Основные результаты диссертации **опубликованы** в 11 печатных работах, полный список которых приведён в конце автореферата, в том числе, в 6 статьях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 130 страницах и состоит из введения, литературного обзора, 4 глав результатов и обсуждений, заключения и списка литературы, включающего 92 источника. Диссертационная работа иллюстрирована 3 таблицами и 58 рисунками.

Содержание работы

Первая глава содержит обзор литературы по оптическим и структурным свойствам кристаллов селенида (сульфида) цинка, легированного металлами. Рассматриваются генерационные характеристики кристаллов $ZnSe(S):Fe(Cr)$ при оптическом возбуждении лазером в полосу поглощения иона активатора в среднем ИК диапазоне. Также рассматриваются исследования примесно-дефектного состава кристаллов $ZnSe(S)$, легированных в различных условиях разными металлами, оптическими методами в видимом диапазоне.

Во **второй главе** в первой части описаны три класса исследуемых образцов. Приведены основные технологические аспекты процесса производства образцов.

Образцы первого класса представляют собой монокристаллы, выращенные методом свободно роста на ориентированной пластине. Легирование *моно-ZnSe* проводилось методом диффузии примеси из металлического порошкообразного железа в атмосфере инертных газов. Температура легирования варьировалась от 820 до 1020 °С, а время отжига – от 74 до 216 ч. Максимальная концентрация железа, продиффундировавшего в образец, составила 2×10^{18} ат. / $см^{-3}$. Как исходные, так и легированные образцы были сделаны в виде плоскопараллельных пластин с размерами $10 \times 5 \times 2$ мм. Легирование железом велось с грани 10×5 мм как с одной, так и с двух сторон. Поверхность, с которой велось легирование, механически полировалась.

Второй класс образцов также являлся монокристаллами, но выращенными методом Бриджмана при солегировании теллуром во время роста (*Br-ZnSe*). Легирование железом проводилось методом высокотемператур-

ной диффузии с поверхности при температуре 950 °С. Описывается метод подготовки концентрационной серии с содержанием железа на поверхности от 14 до 0,01 мас.%. После экспериментов, концентрационная серия образцов была отожжена в цинке и исследована повторно.

Образцы третьего класса представляют собой поликристаллы, выращенные методом химического осаждения из паровой фазы CVD-ZnSe(S)). Описывается метод синтеза исходных нелегированных кристаллов. Дается информация о варьируемых параметрах процесса легирования железом и хромом, а именно: температура, давление, атмосфера, время и тип легирования. Концентрация железа на поверхности достигала более 2×10^{19} ат. / см⁻³. Кроме образцов, легированных с поверхности (аналогичных образцам классов 1 и 2), изучались кристаллы с внутреннем легированием. Дается информация о методах производства таких образцов.

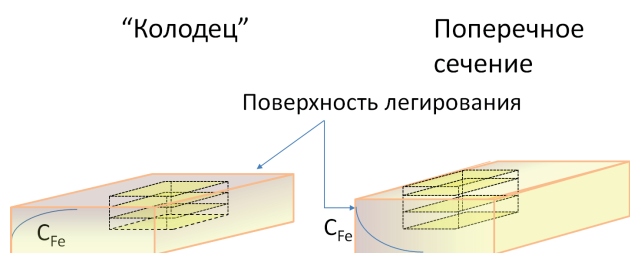


Рис. 1: Типы экспериментов двухфотонной конфокальной микроскопии.

объема образца без влияния поверхности. Метод реализован на коммерчески доступном конфокальном микроскопе Carl Zeiss 710 NLO со спектральным диапазоном 425 – 725 нм и максимальной перестройкой по глубине ~ 2 мм.

Проводилось 2 типа измерений (рис. 1)

- Колодец – плоские и объемные карты снимались со стороны поверхности, с которой шло легирование. В этом случае концентрация легирующей примеси на плоской карте была постоянной.
- Поперечное сечение – плоские карты снимались со специально подготовленного скола, перпендикулярного поверхности с которой шло легирование. В этом случае на плоской карте распределение легирующей

Во второй части приводится информация о методах исследования. Одним из таковых была двухфотонная конфокальная микроскопия, сочетающая в себе особенности конфокальной микроскопии и двухфотонно возбуждаемой люминесценции, позволяющая получать плоские и объемные карты люминесценции из

щей примеси менялось.

Для подтверждения результатов, полученных с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии, проводились измерения низкотемпературной микрофотолюминесценции. Исследования проводились при температуре жидкого гелия. В качестве накачки использовался лазер с излучением на длине волны 405 нм, то есть с квантом больше ширины запрещенной зоны исследуемых образцов. Диаметр пучка составлял около 3 мм. Фотолюминесценция регистрировалась с помощью ПЗС матрицы в диапазоне от 400 до 1000 нм.

Люминесценция в среднем ИК диапазоне возбуждалась потоком электронов. Их энергия составляла 36 кэВ. Ток пучка электронов в импульсе варьировался от 0,01 до 0,2 А. Диаметр пучка – от 1,5 до 10 мм. Время импульса варьировалось от 250 до 800 нс при частоте около 400 Гц.

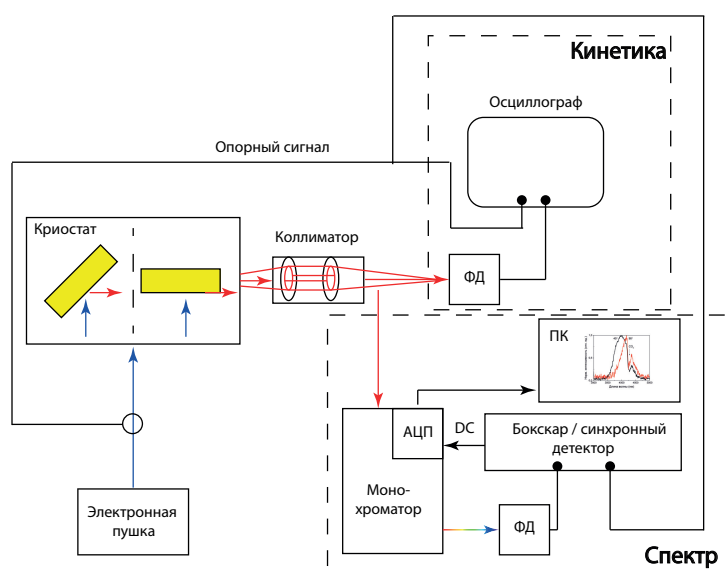


Рис. 2: Приемная система исследования катодолюминесценции.

Была создана приемная система (рис.2), которая позволяла варьировать угол возбуждения и детектирования и температуру (77 – 300 К). Была реализована возможность исследовать спектральные характеристики (излучение проходило через монохроматор и фокусировалось на фотодетектор) и кинетику катодолюминесценции (интегральный сигнал фокусировался на фотодетектор). В качестве детектора использовался фотодиод со спектральной чувствительностью в диапазоне 3,15 – 4,75 мкм.

Исследования концентраций и профилей распределения железа в образце проводились с помощью инфракрасной спектроскопии. Определение профиля распределения концентрации активных ионов Fe^{2+} вдоль направления диффузионного потока было основано на регистрации спектров поглощения

образцов Fe:ZnSe при прохождении излучения в направлении, перпендикулярном направлению диффузии, которые регистрировались с помощью ИК-микроскопа в комплексе с ИК-Фурье спектрометром в режиме пропускания с пространственным разрешением 50 мкм и спектральным разрешением 4 см^{-1} . По величине поглощения линии Fe^{2+} на длине волны 2,8 мкм оценивалась концентрация ионов железа. Для получения распределение железа по объему в направлении диффузии образец автоматически перемещался относительно объектива с шагом 50 мкм.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию примесно-дефектного состава исследуемых образцов.

Приводятся результаты исследования пространственного распределения и спектральных характеристик люминесценции в видимом диапазоне. Одним из основных методов исследования была двухфотонная конфокальная микроскопия (спектральный приемный диапазон прибора – 425 – 725 нм). Ширина запрещенной зоны нелегированного ZnSe около 2,71 эВ (459 нм) при комнатной температуре. При исследованиях с помощью ДФКМ регистрировались различные спектральные полосы. Для их обозначения используется следующая терминология (Табл. 1).

Таблица 1: Обозначение спектральных полос

Полоса	Диапазон, нм
“Синяя”	460 – 485
“Голубая”	485 – 510
“Зеленая”	510 – 550
“Желтая”	550 – 650
“Красная”	650 – 725

Далее в тексте обозначения полос будет использовано без кавычек.

Было установлено, что спектральные характеристики всех исследуемых образцов схожи. Синяя полоса соответствует излучению связанного экситона, и её структура меняется в зависимости от расстояния детектирования от поверхности легирования: более коротковолновая часть поглощается больше с увеличением глубины, в отличие от более дальневолновой.

В нелегированных кристаллах интенсивность люминесценции зеленой, желтой и красной полос существенно мала по сравнению с интенсивностью синей (голубая полоса наблюдается только в образцах, прошедших термообработку при высоком изостатическом давлении – CVD-ZnSe-HIP, CVD-ZnSe:Fe-HIP – вне зависимости от присутствия примеси). Их интенсивность существенно возрастает при легировании железом или хромом.

В спектре полосы перекрываются, и надежно их удалось различить при исследовании пространственного распределения люминесценции поперечного сечения образца.

Было обнаружено, что вследствие легирования в образце образуется 3 зоны (рис. 3):

- с высокой концентрацией железа (область I);
- прилегающая к зоне 1 (область II);
- с низкой концентрацией железа (область III).

В области III в спектрах доминируют синяя и желтая полосы. В области I (высокая концентрация железа) наблюдается так называемая “мертвая зона” – область с низкой интенсивностью люминесценции во всем исследуемом диапазоне. В отличие от приповерхностной зоны с малой интенсивностью люминесценции с размерами несколько микрон, регистрируемой в образцах с механически полированной поверхностью, размеры мертвой зоны в легированных образцах достигают сотен микрон. По мере удаления от поверхности интенсивность люминесценции всех полос растет.

К области I примыкает область II, которая характеризуется высокой интенсивностью желтой, зеленой и красной полос. Надежно разделить их стало возможным благодаря тому, что они доминируют в разных областях кристалла. При движении в область III, интенсивность люминесценции желтой полосы выходит на плато, а интенсивности люминесценции зеленой и красной полос спадают. Таким образом, область II выглядит как область с повышенной интенсивностью люминесценции зеленой и красных линий (ОПИЛ), параллельная поверхности, с которой велось легирование.

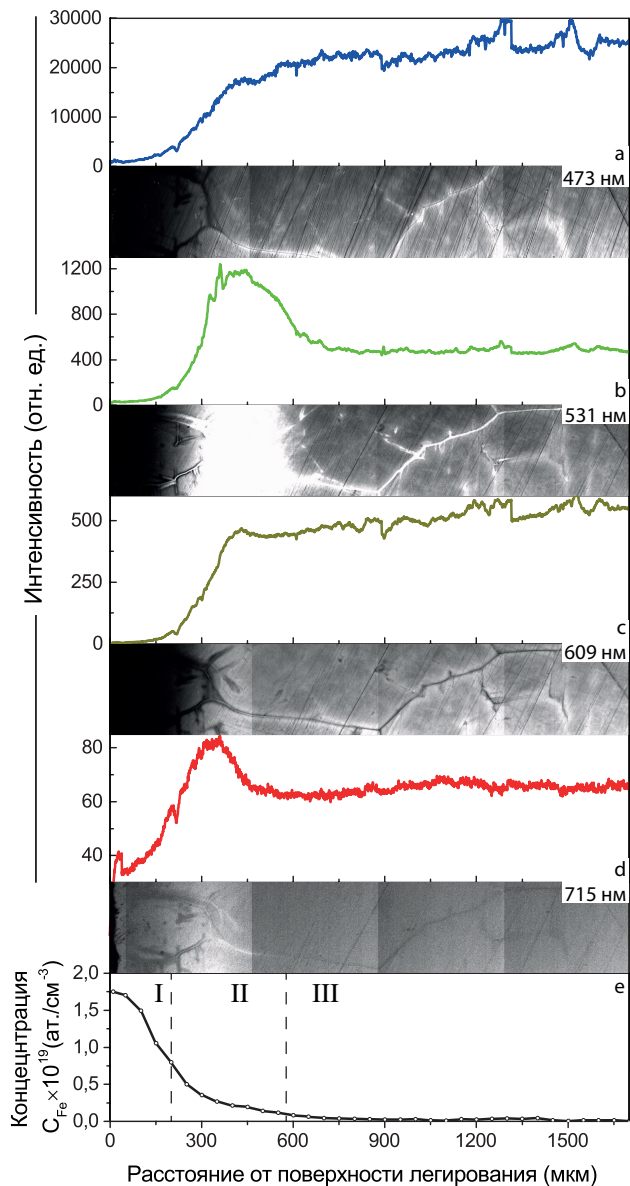


Рис. 3: Плоские карты и распределение интенсивности люминесценции ZnSe:Fe, полученные на глубине 60 мкм от легирующей поверхности при длинах волн 473 (a), 531 (b), 609 (c) и 715 (d) нм при комнатной температуре и (e) распределение концентрации железа.

увеличивается при увеличении температуры и времени легирования.

Для объяснения природы образования ОПИЛ была предложена диффузионная модель. Предполагается, что рекомбинация неравновесных носителей заряда в легированном образце ZnSe:Fe может идти по следующим каналам:

Исследование кристаллов, легированных с двух сторон, показало качественное совпадение спектральных и пространственных характеристик люминесценции с образцами с односторонним легированием. Отличие заключалось в том, что “мертвая” зона (I) и ОПИЛ примесно-дефектных полос (II) образовались с двух сторон. Такой же результат наблюдался в образцах с внутренним легированием. Отличие заключалось в том, что “мертвая” зона (I) располагалась в центре образца, а ОПИЛ примесно-дефектных полос (II) образовались с двух сторон от области (I). Сходные результаты были получены при исследовании ZnSe, легированного хромом.

Для подтверждения общности результатов исходная матрица ZnSe была заменена на ZnS. Полученные результаты имел принципиальное согласие с образцами селенида цинка, но, естественно, длины волн полос, образующие ОПИЛ, отличались. Также было обнаружено, что расстояние максимума ОПИЛ от плоскости, с которой шло легирование, уве-

синяя полоса (связанные экситоны); и 4 примесно-дефектных типа: зеленая полоса; желтая полоса; красная полоса; безызлучательно или излучательно, но за пределами регистрируемого диапазона, например, через ионы железа.

Голубая полоса детектировалась только образцах, обработанных по методике НР. Пространственное распределение голубой и желтой полос схоже.

При этом вероятность рекомбинации через желтую и синюю полосы постоянна во всем объеме образца, за исключением границ зерен, влияние которых в рассматриваемом масштабе не существенно. Данное предположение сделано потому, что синяя линия ассоциирована со связанными экситонами исходной решетки ZnSe, которая, очевидно, в большей степени постоянна по объему. Пространственное распределение желтой линии схоже с пространственным распределением синей. Скорее всего, это связано с тем, что центры окраски, отвечающие за эту линию, равномерно распределены по всему объему.

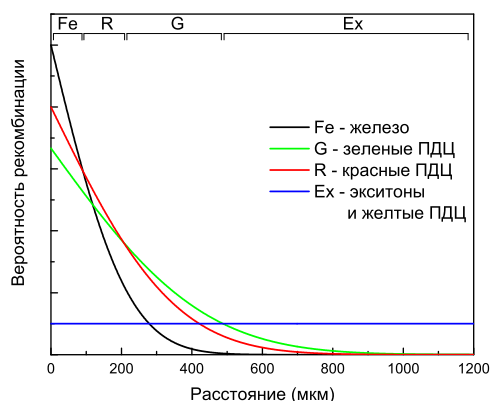


Рис. 4: Диффузионная модель.

отжиге.

Известно, что атомы железа являются конкурирующими каналами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Также конкурирующими каналами могут быть дополнительные ПДЦ, одни из которых приводят к появлению люминесценции красных полос (красные ПДЦ), другие – к люминесценции в диапазоне зеленых полос (зеленые ПДЦ).

Предполагается, что при легировании железом идет параллельная диффузия еще как минимум двух примесно-дефектных центров (ПДЦ) – “зеленые” и “красные” (далее используется без кавычек), у которых, коэффициент диффузии выше, чем у железа. Данные ПДЦ могут быть, к примеру, неконтролируемыми примесями или комплексами собственных точечных дефектов, образующихся на поверхности кристалла при нанесении пленки железа (хрома) и

На рис. 4 показано модельное распределение вероятности рекомбинации через ионы железа, и предположительное пространственное распределение концентрации зеленых и красных ПДЦ при условии, что красные ПДЦ диффундируют быстрее железа, а зеленые – быстрее красных. Синяя линия показывает вероятность рекомбинации через связанные экситоны и желтые ПДЦ.

На рис. 4 в области 0-100 мкм соответствует области I рис. 3, в которой концентрация железа больше, чем зеленых и красных ПДЦ, и вероятность рекомбинации через ионы железа выше. Следовательно, люминесценция через остальные каналы минимальна. Предполагается, что железо и ПДЦ диффундируют из бесконечного источника. В этом случае распределение концентрации принимает вид

$$N_i(x, t) = N_{0_i} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{D_i t} \right) \right], i = Fe, G, R, \quad (1)$$

где $i = Fe, G, R$ – ПДЦ: железо, зеленые и красные, соответственно, N_{0_i} – концентрация ПДЦ на поверхности, D_i – коэффициент диффузии ПДЦ, t – время легирования, erf – функция интеграла ошибок.

Затем концентрация железа спадает, и начинают доминировать красные ПДЦ, потом зеленые ПДЦ (область II). При удалении от поверхности после спада концентрации железа, красных и зеленых ПДЦ наблюдается доминирование желтых ПДЦ, равно распределенных по объему, и нарастание интенсивности люминесценции синей линии (область III).

Вероятность захвата носителя тем или иным центром A_i прямо пропорциональна произведению его концентрации $N_i(x, t)$ на его сечение захвата σ . Таким образом, вероятность рекомбинации будет получаться из отношения вероятности захвата носителя центром к сумме вероятностей всех конкурирующих центров.

$$W_i = \frac{A_i}{A_{Fe} + A_G + A_R + A_{Ex}}, i = G, R, \quad (2)$$

где A_{Fe} , A_G и A_R – вероятности захвата носителей железом, зелеными и красными ПДЦ, соответственно, A_{Ex} – вероятность захвата решеткой ZnSe и равномерно распределенными по объему желтыми ПДЦ.

Выражение (2) описывает вероятность рекомбинации через зеленые и красные ПДЦ. Из экспериментальных данных, описанных выше, обнаружено, что вероятности рекомбинации области нарастания и спада с хорошо определяемым максимумом.

Таким образом, если продифференцировать 2, то выражение

$$(W_{G,R})' = 0, \quad (3)$$

обратиться в ноль в экстремуме функции вероятности рекомбинации.

Так как в описанной выше модели принимается, что распределение ПДЦ и образование ОПИЛ имеют диффузионную природу, то положения максимумов ОПИЛ ПДЦ должны зависеть от времени легирования.

Для подтверждения описанной выше модели была синтезирована серия кристаллов CVD-ZnSe:Fe с различным временем отжига ($t = 8, 12, 20, 40, 60, 90, 240$ ч). Легирование проводилось при температуре 1000 °C в атмосфере аргона.

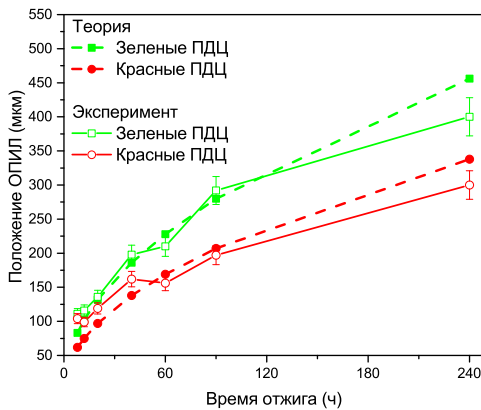


Рис. 5: Положения максимумов ОПИЛ в зависимости от времени отжига.

На рис. 5 показаны экспериментально определенные положения максимумов зеленых (зеленая линия, открытые квадраты) и красных (красная линия, открытые круги) ОПИЛ. Графики имеют разный наклон, следовательно, зеленые и красные линии имеют разную природу. Данный факт подтверждает предположение о совместной с железом диффузии как минимум двух типов ПДЦ с разными коэффициентами диффузии.

Также на рис. 5 нанесены теоретически рассчитанные по описанной выше модели положения максимумов зеленых (зеленая штрихованная линия, сплошные квадраты) и красных (красная штрихованная линия, сплошные круги) ОПИЛ. Видно, что экспериментальные и теоретические кривые име-

ют принципиальное согласие, что подтверждает правильность выдвинутой диффузионной модели. Небольшие отличия теории и эксперимента связаны с грубостью модели и возможной неточности определения максимумов ОПИЛ из-за особенности процесса производства образцов. Проведенные расчеты показали, что ОПИЛ могут образовываться в полупроводниковых кристаллах в случаях совместной диффузии нескольких типов примесей с разными коэффициентами диффузии

В заключительной части главы III приводятся результаты исследования монокристаллов Br-ZnSe:Fe. Показано, что исходные образцы имеют в спектре люминесценции широкую полосу с максимумом в районе 600 нм, которая принадлежит ПДЦ с участием ионов теллура. Эта полоса доминирует в спектре. Легирование железом приводило к появлению мертвой зоны, в которой были подавлены синяя полоса люминесценции и полоса, связанная с теллуrom. В зоне с низкой концентрацией железа люминесценция практически не отличается от люминесценции исходных кристаллов. В этих образцах пока не удалось зарегистрировать ОПИЛ, что, скорее всего, связано с сильной люминесценцией равномерно распределенного по объему теллура.

Было продемонстрировано с помощью сканирующей электронной микроскопии и двухфотонной конфокальной микроскопии, что образцы имеют двойниковые дефекты в кристаллической структуре. После отжига в цинке наблюдалось восстановление синей полосы в области между двойниками. При этом существенных изменений в структуре двойниковых дефектов и декорирующих их преципитатов зарегистрировано не было.

Четвёртая глава посвящена экспериментальному наблюдению люминесценции при облучении кристаллов селенида цинка, легированных железом, горячими электронами с энергией 36 кэВ. Данные исследования проводились для того, чтобы изучить возможность создания инверсной населенности носителей на лазерном переходе ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ иона Fe^{2+} альтернативным методом, отличным от оптической накачки в зону поглощения иона активатора.

Метод ударной ионизации может позволить реализовать высокий КПД преобразования электрической энергии в световую с высокими коэффи-

циентами усиления. Первым шагом к излучению возможности создания электронной накачки кристаллов ZnSe:Fe^{2+} является наблюдение ИК излучения в диапазоне 4 – 5 мкм. Исследовались экспериментальные образцы класса 1 – моно- ZnSe:Fe и концентрационная серия образцов класса 2 – Br-ZnSe:Fe ($C_{\text{Fe}} = 0.01 - 14$ масс.%).

Спектр катодолуминесценции кристаллов ZnSe Fe^{2+} , полученный впервые, показан на рис. 6. Данный спектр соответствует излучению Fe^{2+} в матрице ZnSe при оптическом возбуждении, а именно: совпадает максимум в диапазоне 3,9 – 4 мкм и длинноволновые и коротковолновые границы спектра.

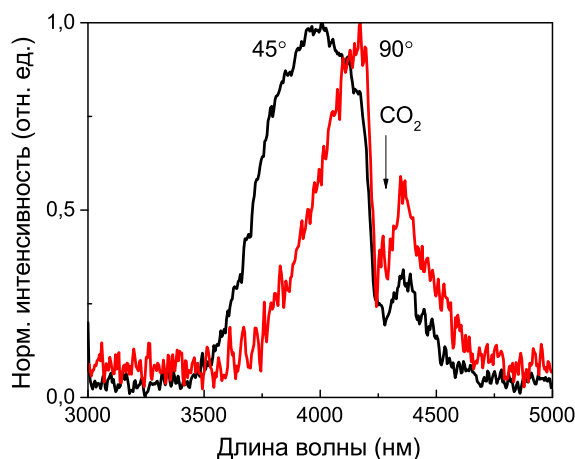


Рис. 6: Спектры катодолуминесценции ZnSe:Fe^{2+} при углах регистрации 45 °С (черная линия) и 90 °С (красная линия). Спектры сняты при азотной температуре.

Спектры катодолуминесценции ионами Fe^{2+} . Это происходит из-за того, что излучение идет вдоль поверхности, сильнолегированной железом. А в случае 45° – излучение выходит с поверхности (глубина проникновения электронов около 5 мкм).

Исследование катодолуминесценции показало, что кинетика при температуре образца 77 К имеет не экспоненциальный характер. При временах

Данный спектр является типичным для всех классов образцов ZnSe:Fe^{2+} . При измерениях при комнатной температуре изменяется интенсивность сигнала, но форма спектра остается одинаковой. Изменение параметров импульса потока электронов (время и ток) также влияют только на интенсивность, но не на форму спектра.

На рис. 6 показаны спектры при разных углах регистрации излучения. Видно, что спектр, снятый при 90° уже, чем при регистрации люминесценции под 45°. Одной из возможных причин сужения спектра является поглощение коротковолновой части катодолуминесценции ионами Fe^{2+} .

больше 25 мкс сигнал люминесценции можно описать функцией $\exp(-\frac{t}{\tau})$ с характерным временем $\tau \approx 35 - 40$ мкс. При комнатной температуре кинетика катодолюминесценции также описывается той же функцией со временем $\tau = 250$ нс и совпадает с характерным временем при оптической накачке при комнатной температуре $\tau = 355$ нс.

На основе кристаллов Бр-ZnSe:Fe была подготовлена концентрационная серия образцов с содержанием железа $C_{Fe} = 0.01 - 14$ масс.%, определяемая с помощью РФА. После проведения экспериментов по катодолюминесценции серия отжигалась в Zn (Бр-ZnSe:Fe|Zn), после чего эксперименты были повторены.

Сравнение кинетики катодолюминесценции при 77 К не отжженных и отожженных образцов серии показало, что с увеличением концентрации железа время затухания уменьшается. Образцы с наименьшей концентрацией (0,01 и 0,05 масс.%) имеют время затухания более 10 мкс. При повышении концентрации время уменьшается и для образца с 3 масс.% падает почти на порядок $t \approx 350$ нс.

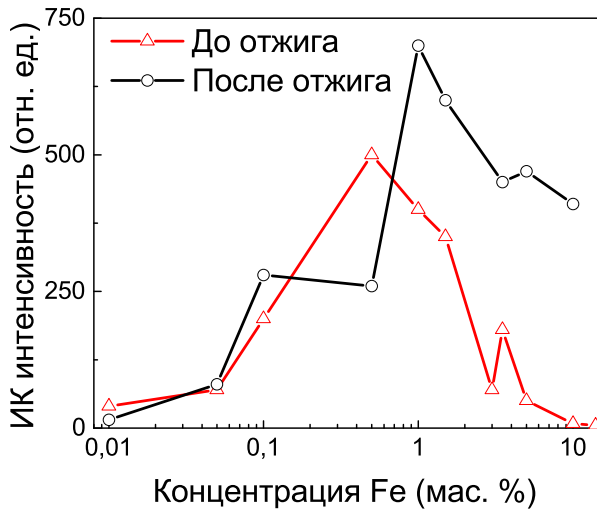


Рис. 7: Концентрационная зависимость интенсивности ИК люминесценции образцов не отожженных и отожженных в атмосфере Zn концентрационной серии. Измерения проводились при азотной температуре.

Как было отмечено ранее, отжиг в атмосфере цинка приводит к существенным изменениям в оптических и структурных свойствах серии. На рис. 7 показана концентрационная зависимость интенсивности ИК люминесценции. Видно, что отжиг приводит к увеличению интенсивности, а также к “регенерации” излучения сильнолегированных (< 3 масс.%) образцов. Таким образом, в результате отжига в цинке растет КЛ ионов железа в среднем ИК диапазоне и ДФВ ФЛ синей полосы. При этом существенных изменений в структуре двойниковых дефектов не наблюдается.

Предполагается, что данный результат достигается за счет того, что при отжиге подавляются точечные дефекты, которые вводятся в процессе легирования железом и теллуrom.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Впервые проведены детальные исследования люминесценции селенида и сульфата цинка легированных переходными металлами Fe (Cr) методом двухфотонной конфокальной микроскопии.
2. Обнаружено, что в результате легирования Fe (Cr) с помощью термодиффузии в кристаллах ZnSe и ZnS образуются как минимум 3 типа примесно-дефектных центров.
3. Показано, что легирование кристаллов ZnSe и ZnS железом (хромом) сопровождается формированием протяженных локальных областей шириной сотни микрон, характеризующихся повышенной интенсивностью люминесценции и расположенных параллельно поверхности легирования. Образование этих областей происходит в результате совместной диффузии железа (хрома) и как минимум двух типов примесно-дефектных центров с разными коэффициентами диффузии. Установлено, что данный результат является общим свойством для полупроводников, в которых есть пространственные градиенты концентраций рекомбинационно-активных примесно-дефектных центров.
4. Обнаружено, что гашение краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа связано не только с рекомбинацией носителей заряда через ионы железа, но и с загрязнением кристалла примесно-дефектными центрами в процессе легирования.
5. Создана уникальная установка для исследования люминесценции в среднем ИК диапазоне при облучении материалов пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ.
6. Впервые зарегистрирована люминесценция ионов железа в диапазоне

- 3,6 – 4,4 мкм в кристаллах селенида цинка при возбуждении пучком горячих электронов при температурах 77 К и 300 К. Показано, что данный эффект соответствует переходу электрона с уровня 5T_2 на уровень 5E иона Fe^{2+} , обеспечивающему лазерную генерацию при оптической накачке.
7. Проведены детальные исследования интенсивности и кинетики обнаруженной ИК катодолюминесценции в кристаллах $ZnSe:Fe$ в диапазоне концентраций примеси железа от 0,01 до 14 масс. % при температурах 77 и 300 К. Подробно исследовано влияние отжига исследуемых образцов в атмосфере цинка на параметры излучения.
 8. Обнаружено, что отжиг в атмосфере цинка приводит к регенерации люминесценции ионов Fe^{2+} , возбуждаемой горячими электронами в кристаллах $ZnSe$, легированных Fe выше предела растворимости. Показано, что загрязнение кристаллов в процессе легирования различными примесно-дефектными центрами оказывает большее влияние на эффективность возбуждения ионов Fe^{2+} в $ZnSe:Fe$ пучком горячих электронов, чем наличие крупных структурных дефектов.
 9. Установлено, что наибольшую эффективность возбуждения ионов Fe^{2+} с помощью горячих электронов показывают структуры с интегральной концентрацией железа 1 – 3 масс.%, а также образцы с концентрацией растворенного в решетке железа 0,1 – 0,2 масс.%, дополнительно прошедшие частичную очистку от примесно-дефектными центров с помощью отжига в газообразном цинке.
 10. Впервые обнаружен эффект концентрационного тушения времени жизни электрона на уровне 5T_2 иона Fe^{2+} в кристалле $ZnSe:Fe$ при температуре 77 К. Механизмы возникновения данного эффекта и аномальной кинетики импульса ИК катодолюминесценции требуют дальнейших исследований.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

- [1] *Gladilin A. A., Chentsov S. I., Uvarov O. V., Nikolaev S. N., Krivobok V. S., Kalinushkin V. P.* Luminescence spatial characteristics of ZnSe:Fe // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — т. 126, № 1. — с. 015702.
- [2] *Gladilin A. A., Chentsov S. I., Uvarov O. V., Nikolaev S. N., Krivobok V. S., Kalinushkin V. P.* The influence of chromium thermal-diffusion-based doping on the spatial distribution of luminescence intensity in ZnSe // *Acta Physica Polonica, A*. — 2019. — т. 136, № 4. — с. 637–639.
- [3] *Gladilin A. A., Kalinushkin V. P., Uvarov O. V., Il'ichev N. N., Gavrischuk E. M., Timofeeva N. A.* The influence of iron doping on recombination characteristics of grain boundaries in polycrystalline CVD-ZnSe // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2019. — т. 1199, № 1. — с. 012001.
- [4] *Гладиллин А. А., Ильичев Н. Н., Калинушкин В. П., Студеникин М. И., Уваров О. В., Чапнин В. А., Туморин В. В., Новиков Г. Г.* Исследование влияния легирования железом на люминесценцию монокристаллов селенида цинка // *Физика и техника полупроводников*. — 2019. — т. 53, № 1. — с. 5–12.
- [5] *Балабанов С. С., Гаврищук Е. М., Гладиллин А. А., Иконников В. Б., Ильичев Н. Н., Калинушкин В. П., Миронов С. А., Савин Д. В., Студеникин М. И., Тимофеева Н. А., Уваров О. В., Чапнин В. А.* Пространственное распределение примесно-дефектных центров в легированном железом поликристаллическом селениде цинка // *Неорганические материалы*. — 2019. — т. 55, № 5. — с. 459–468.
- [6] *Chukichev M. V., Rezvanov R. R., Chegnov V. P., Chegnova O. I., Mironov S. A., Gladilin A. A., Il'ichev N. N., Kalinushkin V. P.* The influence of iron concentration on the cathodoluminescence kinetics in the mid-IR range in ZnSe:Fe crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2019. — т. 1410, № 1. — с. 012159.
- [7] *Чукачев М. В., Чегнов В. П., Резванов Р. Р., Чегнова О. И., Калинушкин В. П., Гладиллин А. А.* Катодолюминесценция ZnSe : Fe в средней инфракрасной области спектра // *Оптика и спектроскопия*. — 2019. — т. 126, № 2. — с. 122-125.
- [8] *Kalinushkin V. P., Uvarov O. V., Gladilin A. A.* Photoluminescent Tomography of Semiconductors by Two-Photon Confocal Microscopy Technique // *Journal of Electronic Materials*. — 2018. — т. 47, № 9. — с. 5087–5091.

-
- [9] *Гладиллин А. А., Гулямова Э. С., Данилов В. П., Ильичев Н. Н., Калинин В. П., Один И. Н., Пашинин П. П., Резванов Р. Р., Сидорин А. В., Студеникин М. И., Чапнин В. А., Чукичев М. В.* ИК люминесценция монокристаллов ZnSe:Fe²⁺ при возбуждении электронным пучком // *Квантовая электроника*. — 2016. — т. 46, № 6. — с. 545–547.
- [10] *Gladilin A. A., Kalinushkin V. P., Uvarov O. V., Gavrischuk E. M., Timofeeva N. A.* Photoluminescent tomography of ZnSe bulk crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — т. 690, № 1. — с. 012003.
- [11] *Гаврищук Е. М., Гладиллин А. А., Данилов В. П., Иконников В. Б., Ильичев Н. Н., Калинин В. П., Рябова А. В., Студеникин М. И., Тимофеева Н. А., Уваров О. В., Чапнин В. А.* Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных и легированных железом и хромом поликристаллов CVD-ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии // *Неорганические материалы*. — 2016. — т. 52, № 11. — с. 1–8.