

Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом

© Ю.Ф. Ваксман[¶], В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов,
А.С. Насибов*, П.В. Шапкин*

Одесский национальный университет им. И.М. Мечникова,
65026 Одесса, Украина

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 5 декабря 2005 г. Принята к печати 21 декабря 2005 г.)

Исследованы монокристаллы ZnSe, легированные путем диффузии кобальта. Диффузия осуществлялась из металлического кобальта в атмосфере гелия или аргона. Исследованы спектры оптической плотности в области длин волн 0.4–2 мкм. Установлено смещение края поглощения по мере увеличения концентрации легирующих примесей, обусловленное образованием твердого раствора $Zn_{1-x}Co_xSe$. Диффузионный профиль примеси кобальта определен путем измерения относительной оптической плотности кристаллов в видимой области спектра. Рассчитаны коэффициенты диффузии (D) кобальта в кристаллах ZnSe при температурах $T = 1103–1273$ К. Анализ температурной зависимости $D(T)$ позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса: $D_0 = 3.4 \cdot 10^6$ см²/с и $E_0 = 3.8$ эВ.

PACS: 78.66.Hf, 78.30.Fs

1. Введение

Монокристаллы селенида цинка, легированные переходными элементами, могут быть использованы в качестве активных сред для лазеров среднего инфракрасного (ИК) диапазона излучения. В частности, на основе кристаллов ZnSe:Cr²⁺ получены [1,2] импульсные перестраиваемые лазеры, работающие в диапазоне длин волн 2–3 мкм. Исследования нелинейного оптического пропускания кристаллов ZnSe:Co на длине волны 1.54 мкм [3] свидетельствуют о возможности их применения в качестве пассивных затворов для лазеров на стекле с эрбием.

Вместе с тем выращивание объемных монокристаллов ZnSe:Cr,Co с низкой плотностью дислокаций вызывает определенные технологические сложности. В [4] нами описана методика диффузионного легирования хромом исходно чистых кристаллов ZnSe. В настоящей работе предложена методика диффузионного легирования кобальтом монокристаллов ZnSe с низкой плотностью дислокаций. Изучена и идентифицирована структура спектра оптического поглощения ZnSe:Co в видимой и ближней инфракрасной областях длин волн. Установлено смещение края поглощения по мере увеличения концентрации легирующих примесей. Анализ профиля относительной оптической плотности в области края поглощения позволил впервые определить коэффициент диффузии кобальта в кристаллах ZnSe.

Цель настоящей работы — разработка методики диффузионного легирования кристаллов ZnSe кобальтом, идентификация спектров оптического поглощения, определение коэффициента диффузии (D) кобальта в кристаллах ZnSe.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы были приготовлены путем диффузионного легирования кобальтом исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы были получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) или (100) подложке монокристаллического ZnSe. Подробное описание этого метода и основные характеристики кристаллов ZnSe приведены в [5,6]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла с ее стенками. Плотность дислокаций в полученных кристаллах не превышала 10^4 см⁻².

Первые опыты по диффузии кобальта осуществлялись по методике, аналогичной той, что использовалась при диффузии хрома [4]. Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из напыленного на поверхность кристалла металлического слоя кобальта в вакуумированной кварцевой ампуле. Установлено, что при 1173 К металлический слой кобальта толщиной ~ 5 мкм полностью растворялся в кристаллах за время до 30 мин. Как показали спектры оптического поглощения, полученные кристаллы были слабо легированными. Вместе с тем такие кристаллы оказались удобным объектом для изучения структуры спектров оптического поглощения.

Эффективная диффузия кобальта осуществлялась путем отжига кристаллов в жидкой эвтектике 60%Co + 40%Se при 1233 К. Однако поверхность кристаллов в процессе отжига подвергалась заметному травлению.

Для получения сильно легированных кристаллов ZnSe:Co наиболее оптимальной оказалась следующая методика осуществления диффузионного процесса. Чистые кристаллы ZnSe помещались в кварцевую ампулу вместе с металлическим порошкообразным кобальтом. Из ампулы откачивался воздух и напускался

[¶] E-mail: Vaksman_yu@farlep.net

аргон или гелий. Отжиг кристаллов осуществлялся в вакуированной кварцевой ампуле при температурах от $T = 1103$ до 1273 К. Длительность диффузионного процесса составляла 5–260 ч. После отжига кристаллы ZnSe:Co приобретали темно-коричневый цвет в отличие от желто-зеленого цвета нелегированного кристалла ZnSe.

Диффузия кобальта осуществлялась в условиях, когда концентрация примеси в источнике (порошкообразный кобальт) оставалась постоянной. В этом случае решение диффузионного уравнения Фика для одномерной задачи позволяет представить диффузионный профиль концентрации примеси:

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

где C_0 — концентрация примеси у поверхности, t — время, erf — функция ошибок (функция Гаусса).

Спектры оптической плотности измерялись при помощи дифракционного спектрофотометра СФ-46 (в видимой области) и монохроматора МДР-6 с дифракционной решеткой 600 штр/мм (в ИК области от 1 до 2 мкм). Спектры оптической плотности измерялись при температурах 77 и 293 К.

Для измерения диффузионного профиля примеси кобальта выкалывалась тонкая (0.2–0.4 мм) пластинка кристалла в плоскости, параллельной направлению диффузионного потока. Измерения профиля оптической плотности кристаллов, легированных кобальтом, осуществлялись посредством микрофотометра МФ-2. Этот прибор позволяет измерять величину оптической плотности с шагом 10 мкм в направлении диффузионного потока. При этом измерялась интегральная оптическая плотность в спектральном интервале 440–550 нм.

3. Спектры оптической плотности ZnSe:Co в области края поглощения

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности (D^*) кристаллов, легированных кобальтом при различных условиях. Для сравнения представлен спектр оптической плотности нелегированного кристалла (кривая 1). Как видно, по мере увеличения степени легирования кристаллов край поглощения смещается от 2.76 до 2.30 эВ. Это свидетельствует об образовании твердого раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$. В области низких энергий фотонов E на кривых 2–4 видны слабо разрешимые линии (отмечены стрелками). На вставке к рис. 1 в увеличенном масштабе показан фрагмент спектра 2 в области низких энергий поглощения. Выделяются четыре линии поглощения: 2.360, 2.434, 2.473 и 2.549 эВ. Расстояния между ними равны соответственно 74, 39 и 76 мэВ, что значительно превышает энергию продольного оптического фона в ZnSe (30 мэВ). Таким образом, наблюдаемые линии поглощения не связаны с фонами. Линия поглощения на 2.360 эВ наблюдалась в [7] и соответствует переходу из основного состояния $^4A_2(F)$

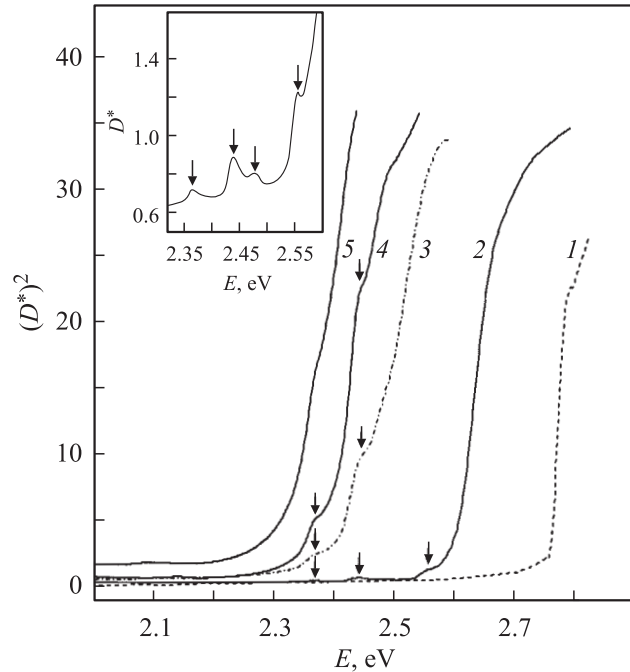


Рис. 1. Спектры оптической плотности в видимой области нелегированного (1) и по-разному легированных кобальтом кристаллов ZnSe: 2 — диффузия кобальта из металлического слоя в вакууме при 1173 К в течение 0.5 ч; (3–5) — отжиг кристаллов в порошкообразном кобальте в атмосфере аргона в течение 10 ч при 1173, 1223 и 1273 К соответственно. На вставке — фрагмент кривой 2 в области низких энергий поглощения.

на высокое возбужденное состояние иона кобальта или состояние связанного экситона. Аналогичная линия наблюдалась [8] в спектре излучения $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$. Авторы [8] склонны считать, что она обусловлена переходом $^4A_2(F) \rightarrow ^2T_1(H)$, где $^2T_1(H)$ — возбужденное мультиплетное состояние иона Co^{2+} . Уровень возбужденного мультиплетного состояния $^2T_1(H)$ расположен на расстоянии 200 мэВ от дна зоны проводимости. Нам представляется более обоснованной идентификация линии на 2.360 эВ, предложенная в [8]. В связи с этим можно считать, что линии поглощения на 2.434, 2.473, 2.549 эВ образуются благодаря спин-орбитальному расщеплению состояния $^2T_1(H)$. Следует отметить, что линии 2.360, 2.434 и 2.549 эВ наблюдались в [9] (L -, M -, N -линии поглощения) и также были объяснены как результат внутрицентровых переходов.

4. Поглощение ZnSe:Co в инфракрасной области спектра

Установлено, что в ближней ИК области спектра все легированные кобальтом кристаллы, в отличие от нелегированных кристаллов, имеют серию линий поглощения. Наиболее разрешима структура линий поглощения в слабо легированных кристаллах. Как видно из рис. 2, в спектре поглощения имеются три основные линии

на 1.64, 1.71 и 1.78 эВ (отмечены стрелками). Остальные линии являются их фоннными повторениями и отстоят от основных на расстояниях ~ 10 мэВ, что соответствует энергиям поперечных акустических фононов в ZnSe.

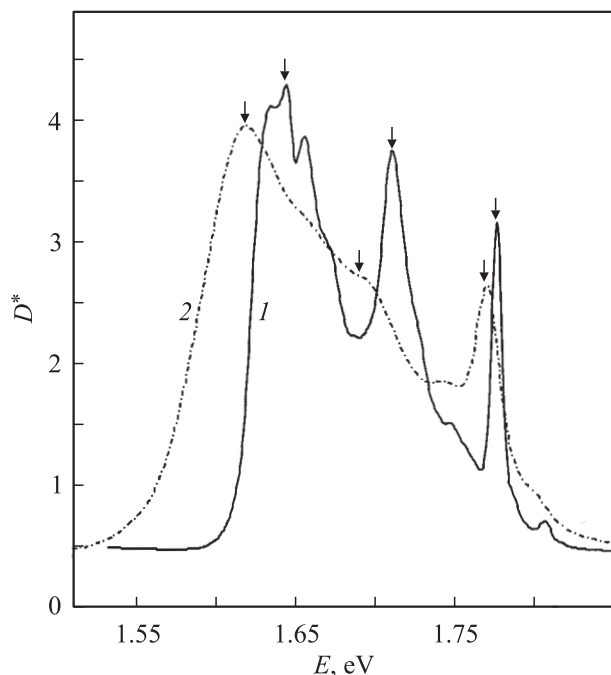


Рис. 2. Спектры оптической плотности кристаллов ZnSe, легированных кобальтом, в ближней ИК области при 77 (1) и 293 К (2).

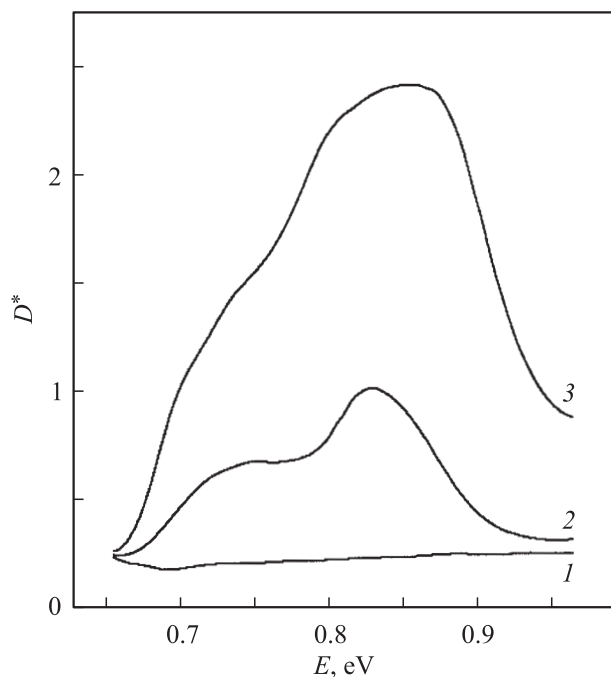


Рис. 3. Спектры оптической плотности нелегированного (1) и легированных кобальтом кристаллов ZnSe (2, 3) в средней ИК области: 2 — отжиг при 1173 К, 0.5 ч; 3 — отжиг при 1223 К, 10 ч.

При повышении температуры кристаллов от 77 до 293 К фоннные линии исчезают и видны лишь основные составляющие. Первая из основных линий (1.64 эВ), согласно [7], является бесфононной. Она обусловлена переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. Две остальные линии наблюдаются впервые. Очевидно, они обусловлены переходами на расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия ${}^4T_1(P)$ -состояния иона Co^{2+} .

На рис. 3 представлены спектры поглощения в средней ИК области. Для сравнения приведен спектр оптической плотности нелегированного кристалла ZnSe. Видно, что в чистых кристаллах никаких особенностей в этой области спектра не наблюдается. На кривых 2, 3 видны две полосы с максимумами при 0.83 и 0.76 эВ. Полоса при 0.76 эВ, согласно [7], соответствует переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$. Как видно из рис. 3, по мере увеличения степени легирования кристаллов происходит размытие полос поглощения. Аналогичное размытие структуры линий имеет место и в спектрах поглощения в ближней ИК области. Очевидно, это связано с проявлением межпримесного взаимодействия ионов Co^{2+} .

5. Определение коэффициента диффузии кобальта в кристаллах ZnSe

Смещение края поглощения кристаллов ZnSe, легированных кобальтом, (рис. 1) свидетельствует о возможности определения диффузионного профиля примеси посредством измерения относительной оптической плотности (Δ). Эта величина является функцией координаты x в направлении потока диффузии и определена соотношением

$$\Delta = \frac{D^*(x) - D^*(\infty)}{D^*(0) - D^*(\infty)}, \quad (2)$$

где $D^*(x)$ — оптическая плотность кристалла как функция координаты x , $D^*(0)$ — оптическая плотность кристалла в приповерхностном слое с координатой $x = 0$, $D^*(\infty)$ — оптическая плотность кристалла в области, где концентрация кобальта пренебрежимо мала (кристалл не легирован). Выбранное определение относительной оптической плотности позволяет сравнить профиль поглощения по глубине 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 кобальта в кристаллах (рис. 4). Таким образом были определены коэффициенты диффузии кобальта в кристаллах ZnSe при температурах 1103–1273 К. Температурная зависимость коэффициента диффузии, представленная на вставке к рис. 4, описывается уравнением Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (3)$$

где множитель перед экспонентой $D_0 = 3.4 \cdot 10^6$ см²/с, а энергия активации диффузии $E_0 = 3.8$ эВ. При темпе-

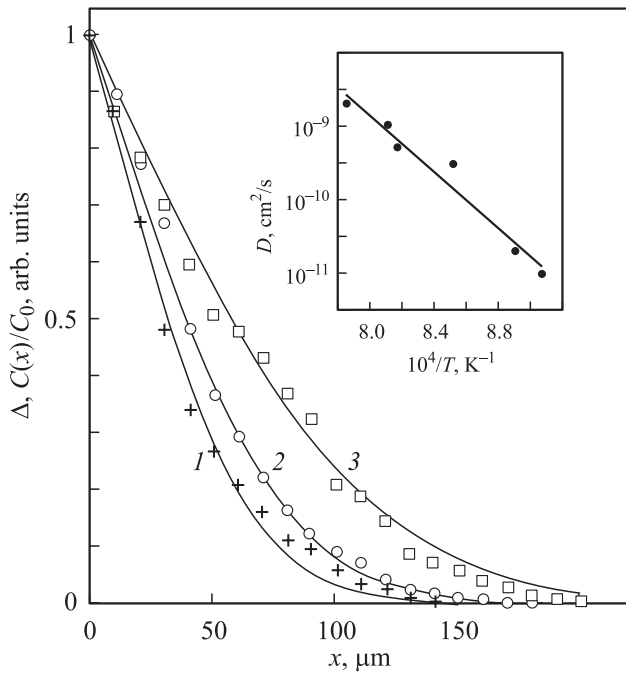


Рис. 4. Профили относительной оптической плотности (точки) и диффузионные профили кобальта (сплошные кривые) кристаллов ZnSe, легированных кобальтом при температурах 1173 (1), 1223 (2) и 1273 К (3). На вставке — температурная зависимость коэффициента диффузии кобальта.

ратуре отжига кристаллов 1173 К коэффициент диффузии кобальта составляет $1.5 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Эта величина на порядок ниже коэффициента диффузии хрома в кристаллах ZnSe, определенного нами в [4] по аналогичной методике.

Следует отметить, что рассчитанные величины коэффициентов поглощения в максимумах *L*-, *M*-, *N*-линий (рис. 1) совпадают по порядку величины с соответствующими значениями, приведенными в [9] для кристаллов, содержащих $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ кобальта. Это позволяет заключить, что максимальная концентрация кобальта в исследуемых кристаллах составляет $\sim 10^{19}$ см⁻³.

6. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1) Разработана методика диффузионного легирования кобальтом монокристаллов ZnSe. Максимальная концентрация примеси кобальта в полученных кристаллах оценивается равной 10^{19} см⁻³.

2) Идентифицирована структура линий поглощения в видимой и ИК областях спектра кристаллов ZnSe, легированных кобальтом.

3) Показана возможность определения диффузионного профиля примеси кобальта путем измерения относительной оптической плотности кристаллов в области края поглощения полупроводника.

4) Впервые рассчитаны коэффициенты диффузии кобальта в кристаллах ZnSe в области температур 1103–1273 К. Анализ температурной зависимости $D(T)$ позволил определить коэффициенты в уравнении Аррениуса: $D_0 = 3.4 \cdot 10^6$ см²/с и $E_0 = 3.8$ эВ. При температуре 1173 К коэффициент диффузии кобальта составляет $1.5 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

Список литературы

- [1] В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. Квант. электрон., **33** (5), 408 (2003).
- [2] К. Грэхэм, В.В. Федеров, С.Б. Мирон, М.Е. Дорошенко, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, В.В. Осико, В.В. Бадиков, В.Л. Панютин. Квант. электрон., **34** (1), 8 (2004).
- [3] Н.Н. Ильичев, П.В. Шапкин, С.Е. Мосалева, А.С. Насибов. Квант. электрон., **34** (12), 1169 (2004).
- [4] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **39** (4), 401 (2005).
- [5] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **161**, 51 (1996).
- [6] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **197**, 449 (1999).
- [7] D.J. Robbins, P.J. Dean, J.L. Gasper, S.G. Bishop. Sol. St. Commun., **36**, 61 (1980).
- [8] Mak Chee-Leung, R. Sooryakumar, M.M. Steiner. Phys. Rev. B, **48**, 11743 (1993).
- [9] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, М.П. Кулаков. Опт. и спектр., **62** (4), 805 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Preparation and optical properties of ZnSe single crystals doped with cobalt

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

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

Abstract ZnSe single crystals doped by means of cobalt diffusion have been investigated. The diffusion was performed from metallic cobalt in an atmosphere of helium or argon. The optical density spectra in the 0.4–2 μm region of wavelengths were measured. It is established shift of absorption edge in process of increase in concentration of the doping impurity, caused by formation of Zn_{1-x}Co_xSe solid solution. The diffusion profile of the cobalt impurity can be determined by measuring the optical density of the crystals in the visible region of the spectrum. The diffusion coefficients (D) of cobalt in ZnSe crystals at temperatures of 1103–1273 K are calculated. An analysis of the temperature dependence $D(T)$ made it possible to determine the coefficients in the Arrhenius equation: $D_0 = 3.4 \cdot 10^6$ cm²/s and $E_0 = 3.8$ eV.