

## ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ, ЛЕГОВАНОГО 3d-ЕЛЕМЕНТАМИ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

Досліджено електричні та оптичні властивості кристалів селеніду цинку, легованих 3d-елементами з парової фази в закритому об'ємі. Встановлено, що легування не впливає на тип провідності, однак, її величина визначається типом перехідного металу, концентрація яких змінюється в межах  $10^{18}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Введення домішок в кристали призводить до деформації спектрів ІЧ-пропускання, форма і величина якого також залежить від природи 3d-елемента. Обговорюються перспективи використання об'єктів дослідження в ІЧ-техніці.

**Ключові слова:** легування, парова фаза, 3d-елементи, селенід цинку, пропускання, ІЧ-діапазон.

Исследовано электрические и оптические свойства кристаллов селенида цинка, легированных 3d-элементами из паровой фазы в закрытом объеме. Установлено, что легирование не влияет на тип проводимости, однако, ее величина, определяется типом переходного металла, концентрация которых меняется в пределах  $10^{18}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Введение примесей в кристаллы приводит к деформации спектров ИК-пропускания, форма и величина которого также зависит от природы 3d-элемента. Обговариваются перспективы использования объектов исследования в ИК-технике.

**Ключевые слова:** легирование, паровая фаза, 3d-элементы, селенид цинка, пропускание, ИК-диапазон..

The electrical and optical properties of doped 3d-elements from the vapor phase in the closed volume of crystals of zinc selenide are investigated. It is established that doping does not affect the conductivity type, however its value is determined by the type of transition metal and their concentration varies  $10^{18}$ – $10^{19}$  sm<sup>-3</sup>. Introduction of impurities in crystals is determined changes in the spectra of IR-transmission, form and size of which also depends on the nature of 3d-element. Prospects of use the objects of study in IR-technique are discussed

**Keywords:** doping, vapor phase, 3d-elements, zinc selenide, transmission, IR-range.

### Вступ

Середній інфрачервоний (ІЧ) діапазон хвиль відповідає одному з "вікон прозорості" атмосфери Землі, що приводить до малих втрат на шляху розповсюдження випромінювання [1]. Тому ця спектральна область широко використовується для екологічного моніторингу зовнішнього середовища, аналізу технічних газів, дистанційного зондування, у прикладній спектроскопії, медицині тощо. У зв'язку з цим актуальною задачею є розробка і створення ефективних джерел і приймачів ІЧ-випромінювання, які б допускали експлуатацію при кімнатних температурах.

Цей напрямок досліджень отримав особливо потужний стимул у кінці минулого століття коли теоретично і експериментально була доведена перспективність вико-

ристання широкозонних II-VI сполук з домішками перехідних металів (3d-елементів) для створення активних і пасивних елементів ІЧ-лазерів [2]. Це зумовлено у першу чергу тим, що 3d-елементи природно заміщують атоми металу II-VI сполук і знаходяться у тетраедричному оточенні атомів аніонної підгратки. Останнє забезпечує більш слабку кулонівську взаємодію і, внаслідок цього, зміщенню частот основних d-d-переходів з ближньої ІЧ-області, характерної для діелектричних лазерних матеріалів, у середню (2-5 мкм). Одночасно, внаслідок малого координаційного числа і слабкої електрон-фононної взаємодії у II-VI сполуках суттєво зменшується ймовірність безвипромінювальних переходів в іонах перехідних металів. Ці особливості обумовлюють високу ефективність люмінесценції

при 300 К у широкому спектральному діапазоні, а кристали можуть слугувати активним середовищем лазерів з керованою частотою. Крім того, наявність нелінійного поглинання допускає створення пасивних модуляторів для ІЧ-лазерів.

Особливе місце серед таких матеріалів займає селенід цинку, якому притаманна низка важливих для практики властивостей. Так, зокрема, на основі низькоомних підкладинок *n*-ZnSe уже створено широкопалітрові передпробійні електролюмінесцентні випромінювачі [3] та УФ-фотодетекторів [4,5]. Для використання селеніду цинку в ІЧ-діапазоні необхідно вирішити ряд задач, головною з яких є отримання досконалих зразків ZnSe з максимальною концентрацією 3*d*-елементів. Один з можливих шляхів вирішення цієї проблеми обговорюється у даній роботі, яка присвячена створенню і дослідженню основних фізичних властивостей та можливих областей використання ZnSe з домішками перехідних металів.

### 1. Об'єкти і методи дослідження

Використані у роботі бездомішкові кристали ZnSe були вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Така технологія на даний час є найбільш поширеною для отримання структурно-досконалих кристалів II-VI сполук великого об'єму [6]. З кристалу вирізались пластинки розміром 5×5×1 мм<sup>3</sup>, які поетапно проходили операції механічного і хімічного полірувань, ретельної відмивки у дистильованій воді та фінішної сушки. Введення 3*d*-елементів проводилось шляхом високотемпературного відпалу підкладинок у вакуумованій до 10<sup>-4</sup> Торр і запаяній кварцовій ампулі у присутності подрібненої шихти перехідного металу Me та елементарного селену. Останній сприяє входженню атомів Me (Sc, Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni) у катіонну підгратку, а також виключає ерозію поверхні під час проведення процесу дифузії, яка залишається дзеркальною.

Оскільки використовувані перехідні метали мають низькі тиски насиченої пари, то для забезпечення їх високої концентрації

$N_{Me}$  у кристалі необхідно вибирати максимально можливу температуру  $T_a^m$ . Натомість її конкретне значення визначається декількома факторами (матеріалом ампули, типом використовуваної шихти та характером її взаємодії зі стінками ампули, температурою плавлення напівпровідникової підкладки тощо), врахування яких приводить до  $T_a^m \approx 1200^\circ\text{C}$ . Після відпалу на протязі ~5 год. ампула різко охолоджується до кімнатної температура, а зразки вилучались для подальших досліджень, без будь-яких додаткових обробок поверхні. Підставою для цього слугують відсутність порушень її дзеркальності, а також наявність об'ємної фотолюмінесценції у вихідних і відпалених зразках.

Концентрація легуючих домішок  $N_{Me}$  у зразках визначалась методом рентгенофлуорисцентції за допомогою аналізатора типу *EXPERT 3L*. Дослідження електричних властивостей проводилось на зразках з омичними контактами, якими слугували вплавлені у вакуумі наважки In. Провідність розраховувалась за дослідними значеннями опору між омичними контактами із врахуванням геометричних розмірів підкладинок. Спектри оптичного пропускання  $T_\lambda$  об'єктів досліджень вимірювались у спектральному діапазоні 1–25 мкм за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрофотометра *NICOLET 6700*.

### 2. Обговорення результатів досліджень

Дослідження показали, що легування призводить до зміни величини провідності зразків, не викликаючи при цьому зміни її типу, тобто залишаючи електронною. Оскільки згідно [7] перехідні метали у ZnSe утворюють відносно глибокі акцепторні центри, то леговані кристали є компенсованими. Ступінь компенсації залежить від типу 3*d*-елемента та його концентрації, величина якої наведена у таблиці 1.

Відзначимо, що концентрація заліза на порядок перевищує його концентрацію у кристалах ZnSe:Fe, на яких уже були створені лазери і модулятори добротності [8,9].

Таблиця 1. Концентрація домішки  $N_d$  і провідність  $\sigma$  кристалів ZnSe:Me при 300 К.

	$N_d, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
нелегований	0	$10^{-9}$
ZnSe:Sc	$10^{18}$	$10^{-6}$
ZnSe:Ti	$5,1\cdot 10^{18}$	$3\cdot 10^{-10}$
ZnSe:Cr	$1,27\cdot 10^{19}$	$5\cdot 10^{-11}$
ZnSe:V	$2,3\cdot 10^{18}$	$8\cdot 10^{-11}$
ZnSe:Mn	$3,1\cdot 10^{18}$	$2,5\cdot 10^{-8}$
ZnSe:Fe	$3,9\cdot 10^{18}$	$10^{-7}$
ZnSe:Co	$8,8\cdot 10^{18}$	$2\cdot 10^{-9}$
ZnSe:Ni	$3,8\cdot 10^{18}$	$8\cdot 10^{-11}$

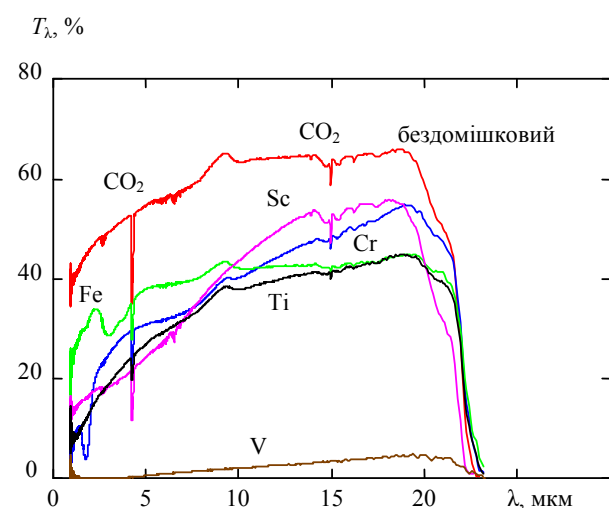


Рис. 1. Спектри оптичного пропускання базових та легованих 3*d*-елементами кристалів селеніду цинку.

Така ж висока концентрація 3*d*-елементів спостерігається для решти зразків ZnSe:Me, що свідчить про перспективу їх використання у лазерній техніці ІЧ-діапазону.

Визначення робочої області, в якій найбільш доцільне використання елементів чи приладів на основі досліджуваних матеріалів, потребує, насамперед, аналізу спектрів оптичного пропускання, виміряних у широкому діапазоні довжин хвиль. Експериментальні залежності  $T_\lambda$  для низки зразків представлено на рис. 1. У першу чергу відмітимо практично безструктурний спектр пропускання з  $T_\lambda \approx 40\text{--}60\%$  у діапазоні 1-22 мкм бездомішкових базових кристалів ZnSe. Вузькі смуги поглинання при 4,3 і 14,5 мкм, які спостерігаються на кривих  $T_\lambda$  всіх зразків, характерні для поглинання вуглекислого газу [1]. Різкий спад пропускання в області довжин хвиль 20-22 мкм обумовлений

поглинанням вільними носіями заряду, причому збільшення їх концентрації має приводити до зміщення краю поглинання у сторону менших довжин хвиль. Це корелює з даними таблиці 1, оскільки провідність  $\sigma$  кристалів ZnSe:Sc є найвищою серед зразків, пропускання яких наведено на рис. 1. (Нагадаємо, що провідність пропорційна концентрації основних носіїв заряду  $n_0$ ).

Введення атомів Sc і Ti призводить до зменшення абсолютних значень  $T_\lambda$  порівняно з базовими кристалами, залишаючи спектри практично безструктурними. При цьому найбільших змін зазнає пропускання в короткохвильовому діапазоні, в якому  $T_\lambda$  зменшується до 10–20%, рис. 1. Ще більш різкий спад пропускання спостерігається в зразках, легованих V, особливо в області  $\lambda < 5$  мкм, де кристали ZnSe:V є практично оптично не прозорими.

На відміну від розглянутих вище спектрів пропускання на кривих  $T_\lambda$  кристалів ZnSe, легованих Cr і Fe, з'являються смуги поглинання з максимумами при 1,8 і 3,1 мкм відповідно. Перша з них обумовлена переходами типу  ${}^2T_5 - {}^5E$  іонів  $\text{Cr}^{2+}$ , розташованих у вузлах катіонної (цинкової) підґратки. Широка смуга з максимумом біля 3,1 мкм у кристалах ZnSe:Fe пов'язується з переходами з основного стану  ${}^5E$  іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у збуджений стан  ${}^2T_5$ . Оскільки інтенсивність смуг поглинання у першому наближенні пропорційна концентраціям 3*d*-домішок, то близькість значень  $N_d$  хрому і заліза в зразках (таблиця 1) має викликати близькі значення інтенсивностей максимумів відповідних смуг, що й спостерігається експериментально, рис. 1.

Відмітимо, що аналогічні смуги спостерігались також у кристалах селеніду цинку, легування яких здійснювалось шляхом дифузії з твердого металевого джерела [10]. Останнім слугували плівки Cr і Fe, які наносились на поверхню підкладинок ZnSe методом магнетронного розпилення, а дифузія проводилась в евакуйованих до  $5\cdot 10^{-6}$  Торр ква-

рцових ампулах на протязі 1–10 діб. Звернемо увагу на те, що описаний метод, як і використаний нами спосіб легування з парової фази, приводять практично до однакових результатів стосовно концентрацій 3d-елементів у кристалах. Натомість другий має переваги перед першим насамперед, відсутністю потреби використання складного і вартісного обладнання для магнетронного розпилення шляхом виключення даної операції взагалі з технологічного циклу, а також значно меншою тривалістю процесу дифузії.

На завершення відмітимо, що ІЧ-поглинання у деяких зразках викликає появу вільних носіїв заряду, у результаті чого виникає домішкова фотопровідність. Цей факт у поєднанні з низькою провідністю кристалів ZnSe:Me (таблиця) свідчать про можливість створення на їх базі фоторезисторів ІЧ-діапазону, які можуть працювати при кімнатних температурах.

### Висновок

Отже, наведені результати свідчать про перспективність використання дифузійного методу легування кристалів ZnSe 3d-елементами з парової фази, оскільки дозволяє отримувати концентрацію домішок в межах  $10^{18}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Перехідні метали викликають трансформацію фізичних властивостей ZnSe:Me, зокрема, оптичних характеристик в ІЧ-діапазоні, які є визначальними для створення на базі легованих зразків активних і пасивних елементів ІЧ-пристроїв, у тому числі й квантових.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Козелкин В.В., Усольцев И.Ф. Основы инфракрасной техники. – М.: Машиностроение, 1974.
2. DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.F. Transition metal-doped Zn chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media. // IEEE J. Quantum Electron. – 1996. – 32. – P.885-895.
3. Махний В.П. Широкополосные излучатели на основе контактов металл-сульфоселенид цинка. // ЖТФ. – 1996. – 66 (2). – С.189-193.
4. Махний В.П., Мельник В.В. Фотоэлектрические свойства контактов Ni-ZnSe. // Физика и техника полупроводников. – 1995. – 29 (8). – С.1468-1472.

5. Махний В.П., Мельник В.В., Орлецкий И.Г. Детекторы ультрафиолетового излучения с внутренним усилением на основе гетероструктуры SnO<sub>2</sub>-ZnSe. // ПЖТФ. – 2011. – 37 (8). – С.21-25
6. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. Селенид цинка: Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1992. – 95с.
7. Кінзерська О.В. Фізичні властивості кристалів селеніду цинку, легованих перехідними металами. // Дис...кан. фіз.-мат. наук. – Чернівці. 2012. – 137с.
8. Ильичов Н.Н., Данилов В.П., Калинушкин В.П., Студеникин М.И., Шапкин П.В., Насибов А.С. Суперлюминесцентный ИК-излучатель на кристалле ZnSe:Fe<sup>2+</sup>, работающий при комнатной температуре. // Квантовая электроника. – 2008. – 38(2). – С.95-96.
9. Воронов А.А., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Полушкин В.Г., Фролов М.П. Пассивный затвор на основе монокристалла Fe<sup>2+</sup>:ZnSe для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона. // Квантовая электроника. – 2006. – 36(1). – С.1-2.
10. Павлов В.В. Оптичні та електрофізичні властивості монокристалів селеніду цинку легованих елементами перехідних металів. // Атореф. дис. канд. фіз.-мат. наук. – Одеса, 2008. – 16с.