

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА

Левченко В.И., Постнова Л.И.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072, г. Минск,  
ул. П. Бровки, 17

Кулешов Н.В., Щербицкий В.Г., Кисель В.Э.

Международный лазерный центр БНТУ, Беларусь, 220013, г. Минск, пр-т Ф. Скорины, 65

В настоящее время монокристаллы легированного хромом теллурида цинка привлекают большой интерес в связи с разработкой лазерных материалов среднего ИК-диапазона на основе легированных переходными металлами полупроводниковых соединений  $A^2B^6$ . Открытый в 1996 году [1] этот новый класс генерирующих сред для перестраиваемых лазеров в последние годы активно и успешно осваивается. Так, например, на Cr:ZnSe достигнута мощность генерации в непрерывном режиме 1,4 Вт и эффективность 73% [2], что представляет непосредственный практический интерес для медицинских применений. В целом же практически значимые мощности генерации были получены на легированных хромом соединениях ZnSe, CdSe и CdMnTe, обеспечивающих в совокупности перестройку в диапазоне 2-3 мкм. Вместе с тем, существует ряд практических применений, например оптический газоанализ и дистанционное зондирование атмосферы, для реализации которых необходимо расширить спектральный диапазон генерации в длинноволновую область. Одним из вариантов решения этой задачи является использование легированного хромом теллурида цинка. Однако достигнутый ко времени постановки настоящей работы уровень технологии не позволял получать пригодные для лазерных исследований и применений кристаллы Cr:ZnTe.

Целью настоящей работы были разработка методики получения, получение и исследование оптических свойств высококачественных монокристаллов легированного хромом теллурида цинка.

Для получения Cr:ZnTe применялась двухэтапная технология, включающая стадии выращивания нелегированных кристаллов и последующего легирования их хромом. Нелегированные кристаллы теллурида цинка выращивались беззародышевым методом физического транспорта в закрытой горизонтальной системе. Выращивание проводилось в двухзонной трубчатой печи с независимой регулировкой и автоматической стабилизацией температуры зон с точностью  $\pm 1$  °С. Ростовые контейнеры представляли собой ампулы с оттянутым концом из плавленого кварца с внутренним диаметром 10-12 мм длиной 8-12 см, откачанные до остаточного давления  $1 \times 10^{-5}$  Тор. Исходным материалом служил поликристаллический ZnTe, предварительно синтезированный методом взаимодействия элементарных компонент соединения в паровой фазе и отожженный под контролируемым давлением пара цинка.

Для оптимизации технологического процесса выращивания кристаллов была исследована зависимость кристаллической структуры и оптических свойств от температуры роста, переохлаждения и скорости охлаждения кристалла.

Габитус и реальная кристаллическая структура кристаллов ZnTe, как было установлено, определяются в основном переохлаждением, температурой роста, и скоростью охлаждения. При переохлаждении менее 10 °С массоперенос в зону кристаллизации не наблюдался, а при значении этого параметра, превышавшем 13 °С кристаллизация была неуправляемой, т. е. зона конденсации простиралась на расстояние более 1 см от острия

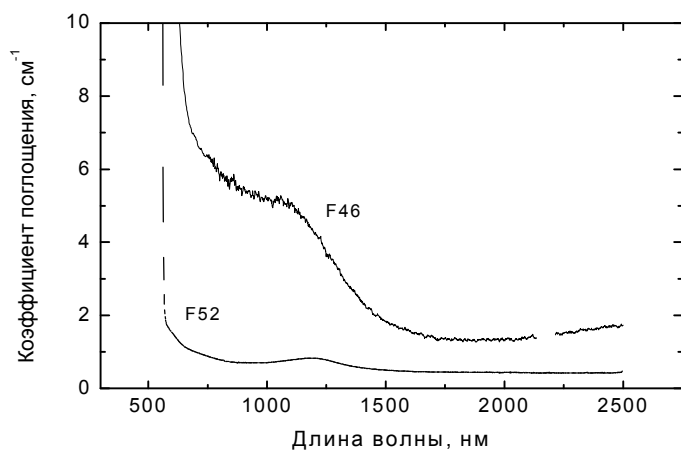
ампулы, что не позволяло выделить единственный зародыш в конической части ампулы за счет конкурирующего роста зародышей различной ориентации. В этой области переохлаждений при увеличении  $\Delta T$  скорость роста резко возрастала (для температуры исходного материала 1000 °С при увеличении  $\Delta T$  на 2 °С линейная скорость роста увеличивалась с 0,2 до 0,4 мм/ч). Только в узком диапазоне переохлаждения 10-13 °С конденсат кристаллизовался в острие конуса, что позволяло выделить единственный зародыш и обеспечить монокристаллический рост. Зависимость скорости роста от температуры исходного материала была более плавной (Таблица 1), что позволяло использовать температуру роста в качестве параметра управления скоростью роста.

**Таблица 1. Зависимость скорости роста от температуры**

Тист. [°С]	923	944	979	998
$V_p$ [мм/ч]	0,18	0,22	0,34	0,41

Важным технологическим параметром, существенно влияющим на реальную кристаллическую структуру нелегированных кристаллов, была также скорость охлаждения. При больших ее значениях, как показали микроскопические исследования “на просвет”, наблюдалось выделение в объеме кристалла микроскопических выделений теллура.

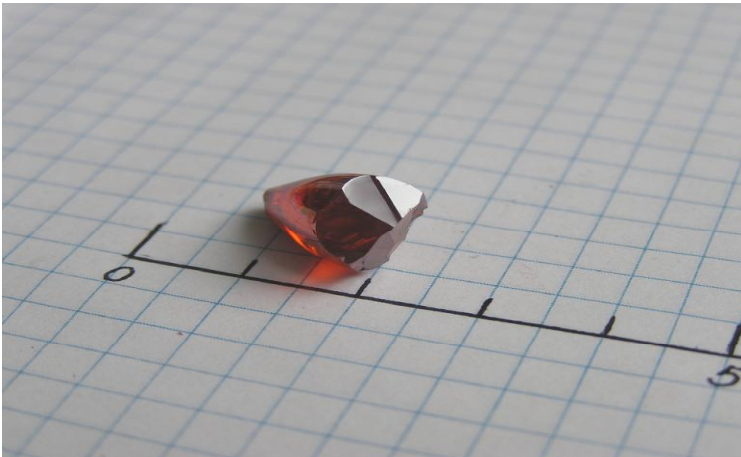
Как показали проведенные исследования, из всех технологических параметров наиболее существенное влияние на оптические свойства нелегированного теллурида цинка оказывает скорость охлаждения кристалла после завершения стадии роста. От ее значения сильно зависят оптические потери и даже цвет материала. При увеличении скорости охлаждения цвет образца изменяется от светло-красного до темно-серого. Одновременно исчезает визуальная прозрачность и сдвигается в длинноволновую сторону край фундаментального поглощения (Рис.1). В области длин волн 700-1500 нм появляется интенсивная бесструктурная полоса поглощения.



**Рис.1. Спектр коэффициента поглощения медленнорожденной (F52) и закаленной на воздух (F46) кристаллических пластин ZnTe.**

интенсивностях этой полосы до 0,3 см<sup>-1</sup> выделения не наблюдались (или имели размеры меньше разрешающей способности используемого микроскопа AMPLIVAL pol-u), а затем появлялись в виде цепочек очень мелких точек приблизительно одинакового размера, расположенных в блочных кристаллах по границам блоков, т.е. декорировали дефекты кристаллической структуры. При дальнейшем увеличении интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1200 нм количество и размеры выделений увеличивались.

При этом, как показали микроскопические исследования, в объеме материала появляются темные малоразмерные выделения, которые на основе известной T-x проекции фазовой диаграммы системы Zn-Te [3] можно идентифицировать как выделения теллура. Интенсивность упомянутой полосы повышалась с увеличением скорости охлаждения и коррелировала с количеством выделений теллура. Интересно отметить, что при



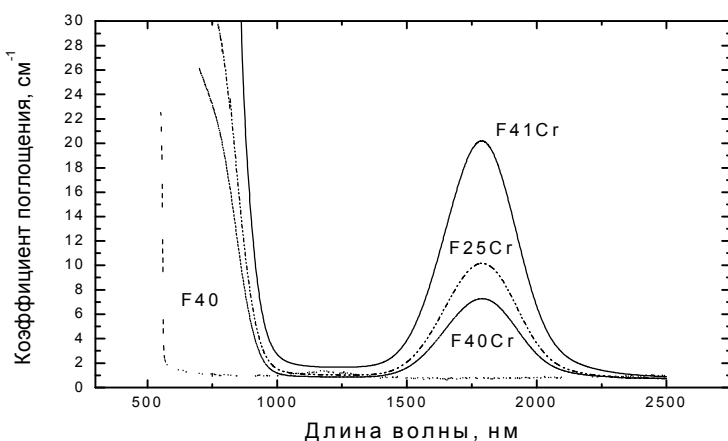
**Рис. 2. Внешний вид монокристалла ZnTe**

Была предпринята попытка устранить эту полосу путем уменьшения скорости охлаждения. Однако, этого не удалось достичь полностью даже при очень малых, с точки зрения приемлемости использования в реальном технологическом процессе (менее 10°C/час), скоростях.

Внешний вид типичного монокристалла нелегированного теллурида цинка, выращенного по разработанной технологии, показан на Рис.2.

Легирование ZnTe хромом осуществлялось методом диффузии из твердофазного металлического источника. Преимуществами этого метода легирования являются минимальные вносимые потери и возможность точного контроля уровня легирования примесями путем регулирования толщины пленки хрома, температуры диффузии и времени диффузии. Этот метод включает две стадии: осаждение тонкой пленки на обе стороны пластины кристалла и термическую диффузию.

В качестве источника легирующей примеси использовалась осажденная методами вакуумного напыления на обе стороны пластин из ZnTe тонкая пленка хрома, толщина которой определяла уровень легирования. При этом температура и время легирования выбирались таким образом, чтобы пленка полностью поглощалась объемом пластины. Пленки хрома осаждались методом ионно-плазменного распыления металлокерамической мишени в источнике магнетронного типа. В качестве рабочего газа применялся аргон чистотой 99,9%. Напыление производилось при давлении аргона, напряжении и токе разряда  $3,6 \times 10^{-3}$  Тор, 600 В и 1 А, соответственно. При этом толщина пленки в диапазоне 0,035-0,200 мкм регулировалась путем изменения времени напыления. Процесс диффузии проводился в откачанной до остаточного давления менее  $1 \times 10^{-5}$  Тор и запаянной кварцевой ампуле. Температура и время диффузии в зависимости от толщины образца и требуемой концентрации примеси изменялись в диапазонах 900-950 °С и 2-6 суток, соответственно.



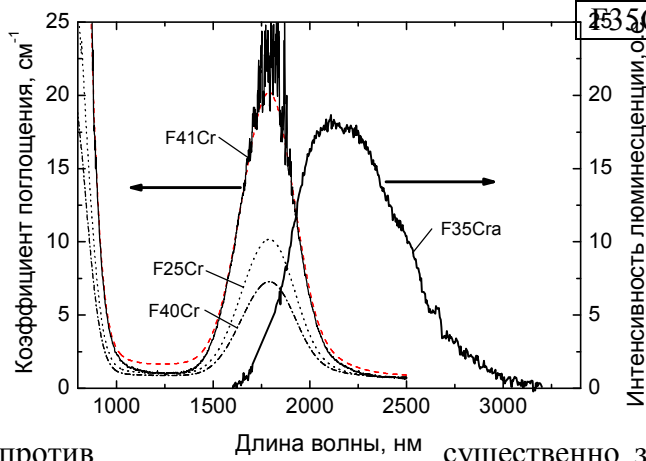
**Рис.3. Спектр коэффициента поглощения кристалла ZnTe до (F40) и после (F40Cr, F25Cr, F40Cr) легирования хромом.**

Как видно из Рис.3, легирование ZnTe хромом приводит к появлению в спектре коэффициента поглощения одной широкой полосы с максимумом 1790 нм, обусловленной переходами  $^5T_2-^5E$  между основным и нижним возбужденным состояниями тетраэдрически координированных ионов  $Cr^{2+}$  ( $3d^4$ ) [4] и сдвигу в длинноволновую сторону края фундаментального поглощения. При увеличении уровня легирования возрастает интенсивность примесной полосы, увеличивается сдвиг края

фундаментального поглощения относительно края легированного материала и несколько возрастают оптические потери (поглощение вне полосы примеси).

По разработанной технологии были изготовлены экспериментальные образцы пластин Cr:ZnTe с различным уровнем легирования (Таблица 2) и исследованы их спектры люминесценции при комнатной температуре и постоянная времени спада фотолюминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Время спада фотолюминесценции измерялось на установке, состоящей из параметрического генератора с длиной волны излучения 1600 нм и длительностью импульса 10 нс, фокусирующей и коллимирующей оптики и быстродействующего InGaAs фотодиода (постоянная времени < 20 нс), соединенного с цифровым осциллографом с полосой пропускания 500 МГц.

Как видно из рисунка 4, полоса фотолюминесценции при комнатной температуре простирается приблизительно от 1600 до 3200 нм и имеет максимум при длине волны приблизительно 2200 нм.



напротив Длина волны, нм существенно зависит от качества образца (возрастает от 200 до 2000 нс при увеличении FOM от 9,6 до 43), а также уменьшается с ростом температуры тем более, чем хуже качество образца.

**Рис.4.** Спектры коэффициента поглощения (F25Cr, F40Cr, F41Cr) и люминесценции (F35Cr) легированных хромом пластин ZnTe.

**Таблица 2.** Оптические параметры образцов

Образец	$(\alpha_{1790}/\alpha_{2500})$ $\text{см}^{-1}$	$\alpha_{1790}$ , $\text{см}^{-1}$	$\alpha_{2500}$ , $\text{см}^{-1}$	$\tau$ , $\mu\text{с}$	
				77 К	295 К
F40Cr	9.6	7.3	0.76	2.7	0.2
F25Cr	13.9	10.2	0.73	2.7	0.3
F26Cr	33	23	0.7	2.7	0.56
F35Cr	43	5.5	0.13	3	2.0

Кривые спада фотолюминесценции всех исследованных образцов (Таблица 2) при температуре 77 К имели одноэкспоненциальный характер с постоянной времени спада около 2700 нс. Явной зависимости  $\tau$  от качества образцов при этом не наблюдалось. Обнаружено, что при комнатной температуре постоянная времени спада фотолюминесценции

#### Список литературы

1. L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D.Wilke, S.A.Payne, W.F. Krupke. IEEE J. of Quantum Electronics **32**, 6, 885 (1996).
2. A.V.Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, M. Mond, E. Neumann, G. Huber, H. Kretschman, S. Kück. Appl. Phys. **B 72**, 2, 253 (2001).
3. V.N.Gusov, J.H.Greenberg, A.S. Alikhanyn, A.M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, K.W. Benz. Phys. Stat. sol. (b) **229**, 1, 137 (2002).
4. Ю.Г. Садофьев, М.В. Коршаков. ФТП **36**, 5, 525 (2002).