

В.П. Махній, М.Д. Раранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко

Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, (03722)44221, e-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

Досліджено структурні і люмінесцентні властивості шарів, отриманих термодифузією ізовалентних домішок Mg і Te у монокристали бездомішкового селеніду цинку. Запропоновано модель дефектоутворення, яка адекватно пояснює отримані експериментальні результати.

Ключові слова: селенід цинку, легуюча домішка, крива гойдання, спектр фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

I. Вступ

Селенід цинку має найбільш оптимальну величину забороненої зони ($E_g \approx 2,7$ eV при 300 K) для створення на його основі блакитно-синіх джерел випромінювання [1]. Для вирішення даної задачі необхідний матеріал з ефективною крайовою люмінесценцією і низьким питомим опором. Незважаючи на досить велику кількість домішок, які здатні утворювати у селеніді цинку відносно мілкі донорні та акцепторні рівні, далеко не завжди вдається отримати зразки з переважаючим випромінюванням у блакитній області спектра. Поряд з останнім, зазвичай, спостерігаються низькоенергетичні смуги, що генеруються у кристалі в процесі його легування навіть водневоподібними домішками. Зрозуміло, що зростання концентрації точкових дефектів неминуче повинно виявлятися у зміні структурних властивостей кристалу, які зручно вивчати неруйнівними методами, до яких, зокрема, відносяться рентгенівські та оптичні [2,3]. З цієї точки зору значний інтерес представляє селенід цинку, легований ізовалентними домішками, які спричиняють низку специфічних властивостей, що не властиві звичайним домішковим атомам [4]. У даній роботі вивчається вплив домішок Mg і Te на форму і ширину кривих гойдання у зв'язку з люмінесцентними характеристиками кристалів ZnSe.

II. Об'єкти і методи досліджень

Вихідними підкладками служили монокристали селеніду цинку вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу.

При кімнатних температурах їм притаманна слабка електронна провідність $\sigma_n \approx 10^{-10}$ - 10^{-12} Ом⁻¹·см⁻¹ і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону спектра, рис. 1. Дифузійні шари (власне, які і є об'єктами досліджень) створювались ізотермічним відпалом підкладок типорозміром 4x4x1 мм³ у відкачаній до 10⁻⁴ Торр запаяній кварцовій ампулі при температурі 950 K протягом 3 годин. Наважками були елементарні Mg і Te які розташовувались у протилежному від зразка кінці ампули. Частина зразків також проходила аналогічний відпал у насиченій парі Zn при 1100 K,

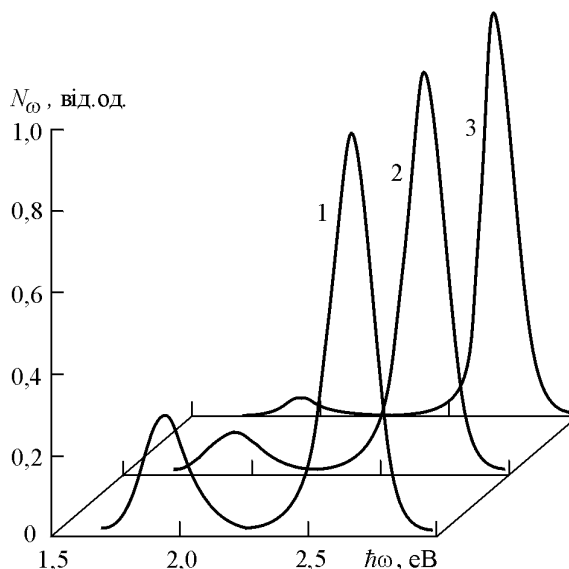


Рис. 1. Спектри ФЛ об'єктів досліджень при 300 K. 1 – вихідний кристал; 2 – ZnSe:Mg; 3 – ZnSe:Te.

після якого шари набували високої провідності $\sigma_n \approx 10^{-1}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Структурні дослідження проводились з використанням методів двокристалльної дифрактометрії при $\text{Cu K}\alpha$ опроміненні зразків. Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалась азотним лазером з довжиною хвилі 0,337 мкм, а спектри записувались в автоматичному режимі на універсальній установці, яка вміщує дифракційний монохроматор МДР-23 і стандартну систему синхродетектування [5]. Спектри побудовані з урахуванням апаратної функції установки і наведені в координатах: кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω -енергія фотонів $\hbar\omega$. Зміна рівня збудження L здійснювалась за допомогою каліброваного набору нейтральних світлофільтрів.

III. Обговорення результатів досліджень

Як уже відзначалось, ФЛ вихідних кристалів характеризується двома смугами, одна з яких (оранжева) з $\hbar\omega_m \approx 1,9$ eV викликана рекомбінацією за участю донорно-акцепторних пар (ДАП) [6]. До їх складу входять власні дефекти ґратки – двозарядні від’ємні вакансії цинку V_{Zn}'' і однозарядні додатні вакансії селену V_{Se}^+ . Блакитне випромінювання з $\hbar\omega_m \approx 2,68$ eV викликано рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв’язані на мілких ($E_d \approx 20-30$ meV) донорних рівнях, утворених V_{Se} [6]. Відзначимо, що зменшення L на два порядки призводить практично до повного гасіння інтенсивності блакитної смуги I_B і у спектрі ФЛ вихідних зразків залишається лише оранжева смуга.

Легування кристалів ізовалентними домішками Mg і Te призводить до суттєвих змін спектрів ФЛ, які, крім того, відрізняються між собою, рис. 1. У зв’язку з цим, розглянемо вплив кожної з домішок окремо. Так, зокрема, введення Mg приводить до різкого зменшення інтенсивності оранжевої смуги I_o , яка практично щезає після відпалу ZnSe:Mg у цинку. Цим дані зразки відрізняються від кристалів, які

обробляються лише у парі Zn, оскільки в останніх залишається достатньо інтенсивна оранжева смуга. У шарах ZnSe:Te поруч з оранжевою та блакитною з’являється досить потужна зелена смуга з $\hbar\omega_m \approx 2,3$ eV, природа якої на даний час невідома і вимагає окремих досліджень, що виходять за рамки даної роботи. Після додаткового відпалу шарів ZnSe:Te у цинку зелена смуга згасає і домінуючими залишаються оранжева та блакитна смуги.

Перейдемо до обговорення описаної вище еволюції спектрів ФЛ з точки зору можливих змін структурних властивостей кристалів.

Відомо [7], що легування кристала ізовалентною домішковою викликає додаткову генерацію власних точкових дефектів (ВТД), склад ансамблю яких визначається співвідношенням ефективних зарядів базового матеріалу Q_{AB}^* та утвореної сполуки $Q_{CB(AC)}^*$. Тип утворених дефектів характеризують знаком коефіцієнта β^* , що описується виразом

$$\beta^* = 1 - Q_{CB(AC)}^* / Q_{AB}^* \quad (1)$$

Якщо $\beta^* < 0$, то утворюються вакансії у катіонній підґратці та міжвузловинні атоми металоїду, тобто, для селеніду цинку – V_{Zn} і Se_i . При зворотній нерівності $\beta^* > 0$ відбувається генерація V_{Se} і Zn_i . Очікуваний ансамбль ВТД у випадку легування Mg і Te кристалів селеніду цинку наведено у таблиці [8]. Зрозуміло, що відпал шарів ZnSe:Mg і ZnSe:Te у парі Zn повинен призводити до “заліковування” вакансій цинку і збільшення міжвузловинних катіонів. Реальна ситуація також повинна враховувати заповнення відповідних вакансій атомом ізовалентної домішки, тобто V_{Zn} магнієм і V_{Se} телуром, що відображено у відповідному рядку таблиці.

Ще однією особливістю ізовалентних домішок є локальна деформація кристалічної ґратки базового матеріалу, величина якої також визначається співвідношенням між Q_{AB}^* і $Q_{CB(AC)}^*$ [9]. Зазначений фактор разом з генерацією додаткових ВТД повинен призводити до зменшення ступеня досконалості

Таблиця.

Основні структурні та люмінесцентні параметри досліджуваних шарів.

зразок	вихідний	ZnSe:Mg	ZnSe:Mg,Zn	ZnSe:Te	ZnSe:Te,Zn
можливий ансамбль ВТД	$V_{Zn}; V_{Se}$	$V_{Zn}; Se_i$	$V_{Zn}; Se_i$	$Zn_i; V_{Se}$	$Zn_i; V_{Se}$
реальний ансамбль ВТД	$[V_{Zn}] < [V_{Se}]$	$[V_{Zn}] < [Se_i]$	$[V_{Zn}] \ll [Se_i]$	$[Zn_i] < [V_{Se}]$	$[Zn_i] > [V_{Se}]$
2θ , кут. сек	45	80	67	88	63
I_B/I_0	3	20	∞	10	0,3

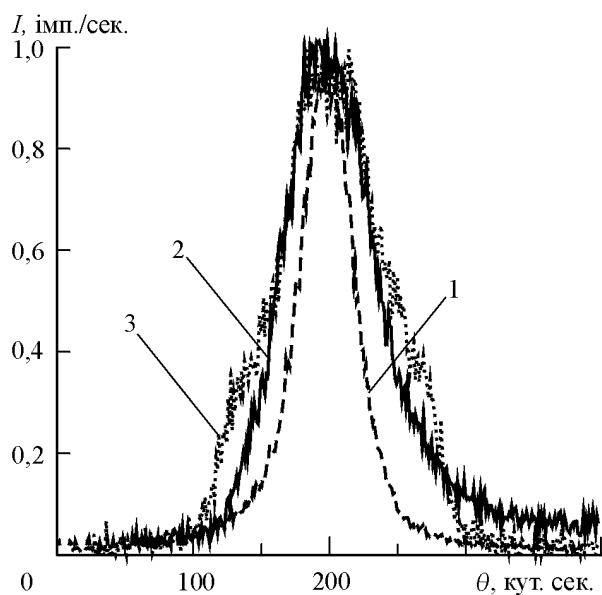


Рис. 2. Криві гойдання об'єктів досліджень.
1 – вихідний кристал; 2 – ZnSe:Mg; 3 – ZnSe:Te.

кристалічної структури, що мусить відобразитись на кривих гойдання [2]. Як видно з рис. 2 шари з ізовалентною домішкою мають набагато більшу напівширину 2θ , ніж вихідні підкладинки. Слід відмітити, що відпал у парі Zn приводить до зменшення 2θ , яке можна пов'язати із зменшенням концентрації V_{Zn} . Звернемо увагу на те, що зростання концентрації міжвузловинного цинку, який приводить до підвищення інтенсивності оранжевої смуги (див. таблицю), не викликає збільшення 2θ . Число ж V_{Se} у шарах ZnSe, які містять телур, менше у зв'язку з тим, що вони повинні насамперед “заліковуватись” самим Te. Викладене вище дозволяє допустити, що у ґратці ZnSe є значні тетраедричні порожнини, у яких можуть достатньо вільно розміщуватись власні атоми Zn і Se. Отже, зменшення ступеню досконалості шарів селеніду

цинку викликаються головним чином вакансіями, які при високих температурах можуть “заліковуватись” відповідними атомами, що знаходяться у міжвузловинах. Підставою для цього є той експериментальний факт, що відпал кристалів ZnSe у вакуумі призводить до суттєвого зменшення напівширини кривизни гойдання всіх об'єктів досліджень. Разом з тим, остаточне вирішення цього питання потребує окремого розгляду, що виходить за рамки даної роботи.

На завершення відзначимо, що блакитна смуга у шарах ZnSe:Mg зумовлена рекомбінацією вільних електронів з дірками, які локалізовані на рівнях Se_i . Останні мають акцепторну природу і розташовані на енергетичній відстані ~ 30 меВ від краю валентної зони [6]. Оранжева смуга шарів ZnSe:Te формується за рахунок переходів електронів з глибокого донорного рівня Zn_i ($E_d \approx 0,6$ еВ) у валентну зону [10].

IV. Висновки

Легування кристалів селеніду цинку ізовалентними домішками Mg і Te призводить до перебудови ансамблю власних точкових дефектів. При цьому у шарах легованих магнієм домінують Zn_i і V_{Zn} , а легованих Te – Zn_i і V_{Se} . Зазначені точкові дефекти визначають форму дифракційних кривих гойдання і спектрів люмінесценції.

Махній В.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптоелектроніки;

Раранський М.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор, зав. кафедри фізики твердого тіла;

Сльотов О.М. – аспірант кафедри фізики твердого тіла;

Ткаченко І.В. – аспірант кафедри оптоелектроніки.

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A^2B^6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*, **49**(10), сс. 1916-1922 (1985).
- [2] В.Т. Бублик, А.Н. Дубровина. *Методы исследования структуры полупроводников и металлов*. Металлургия, М., 272 с. (1978).
- [3] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов*. Высшая школа, М., 239 с. (1987).
- [4] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. Изоэлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // *ФТП*, **18**(8), сс. 1345-1362 (1984).
- [5] В.П. Махній. *Принципи та методи модуляційної спектроскопії*. Рута, Чернівці, 101 с. (2001).
- [6] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка*. Штиинца, Кишинев, 165 с. (1984).
- [7] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий. *Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений A^2B^6* . ВНИИ монокристаллов, Харьков, 139 с. (1990).
- [8] В.П. Махній, О.В. Стець, І.В. Ткаченко. Аналіз поведінки ізовалентних домішок у селеніді цинку // *Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка*, **133**, сс. 34-35 (2002).

- [9] О.В. Махній, О.М. Сльотов, І.М. Фодчук. Локальна деформація кристалічної ґратки II-VI сполук ізовалентними домішками на прикладі селеніду цинку // *Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка*, **86**, сс. 73-75 (2000).
- [10] В.П. Махній, М.М. Сльотов, О.В. Стець, І.В. Ткаченко. Дослідження природи оранжевої смуги люмінесценції кристалів ZnSe<Te> // *Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка*, **112**, сс. 75-77 (2001).

V.P. Makhniy, M.D. Raransky, A.M. Slyotov, I.V. Tkachenko

The Influence of the Impurity Defects Type on the Structural Properties of the Zinc Selenium Layers

*Yriy Fedkovych Chernivtsy National University,
2, Kotsubynskyy Str., Chernivtsy, 58012, Ukraine, tel, (03722) 44221, oe-dpt@chnu.cv.ua*

Structural and luminescentional properties of the layers, which obtained by thermo diffusion of the isovalent impurities Mg and Te in the host zinc selenium monocrystals, is investigated. The model of the defects emerges, which adequate explained the obtained data, is offered.