ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 263-265

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 263-265

УДК 535.37

ISSN 1729-4428

В.П. Махній, В.В. Мельник, М.М. Сльотов, Б.М. Собіщанський, О.В. Стець

Вивчення механізмів дефектоутворення у шарах ZnSe<Sn>

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна, e-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua

Досліджено електричні та люмінесцентні властивості шарів, створених дифузією олова у бездомішкові та леговані Al і Te кристали селеніду цинку. Показано, що олово входить за схемою заміщення переважно у катіонну підгратку, утворюючи мілкі донорні центри. На основі запропонованої моделі дефектоутворення пояснюються спостережувані електрофізичні та люмінесцентні властивості об'єктів досліджень.

Ключові слова: селенід цинку, фотолюмінесценція, електропровідність, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 12.04.2004.

Елементи VI групи періодичної системи можуть входити за схемою заміщення у катіонну або аніонну підгратки III-V та II-VI сполук, утворюючи при цьому донорні або акцепторні центри. Разом із тим, ймовірність локалізації амфотерної домішки у тій чи іншій підгратці визначається біографією кристала — методом його отримання, наявністю легуючих або неконтрольованих домішок, власних точкових дефектів тощо. Це знаходить своє відображення у відповідній зміні структурно-чутливих властивостей напівпровідника, зокрема, електрофізичних та оптичних. Аналіз цих змін дає важливу інформацію про механізми утворення точкових дефектів та їх склад. В даній роботі вивчається вплив домішки олова на електричні та люмінесцентні властивості кристалів селеніду цинку, одного з найбільш перспективних оптоелектронних матеріалів [1].

Кристали селеніду цинку отримані з розплаву під тиском інертного газу і були бездомішковими (тип 1) або легованими у процесі росту Al чи Te (типи 2 і 3). Вибір цих домішок зумовлений тим, що Al найбільш часто використовують для отримання низькоомного n-ZnSe [2], а Te — ефективних сцинтиляційних кристалів з високою радіаційною стійкістю [3]. Усі вихідні зразки мали електронну провідність σ_n, величина якої визначається типом кристалу і змінювалась у межах $10^{-12} - 10^{-2}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Шари ZnSe<Sn> створювались шляхом ізотермічного відпалу вихідних підкладинок у насиченій парі олова при 1100 К на протязі декількох годин. Ця операція призводить до суттєвих змін електричних і люмінесцентних властивостей об'єктів досліджень, які розглянемо у подальшому більш детально. Для дослідження електропровідності до шарів створювались омічні контакти шляхом вплавлення індію за відомою технологією [2]. Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалась азотним лазером типу ЛГИ-21 із $\lambda_m \approx 0{,}327$ мкм, а вимірювання спектрів здійснювалось на універсальному комплексі з використанням схеми синхродетектування [4].

Провідність поверхневих шарів усіх без винятку відпалених зразків, залишаючись електронною, зростає до 1 — 10 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, причому найбільша σ_n притаманна кристалам типу 2, тобто попередньо легованим алюмінієм. Глибина залягання електрично активних центрів, визначена з температурних залежностей провідності, знаходилась у діапазоні 7-35 меВ. Відомо [2], що енергія активації рівнів, створених домішками Al_{Zn} і вакансіями селену V_{Se}, складають 25-35 меВ. Більш мілкі центри з глибиною залягання 7-20 меВ спостерігаються на всіх шарах ZnSe<Sn> незалежно від типу вихідної підкладинки і, ймовірніше всього, зумовлені домішкою олова. Відмітимо, що подібні рівні були виявлені також авторами [5] у розплавних кристалах ZnSe після їх легування Sn із рідкої фази. Таким чином, наведені результати дозволяють зробити допущення, що дефектоутворення у шарах ZnSe<Sn> проходить за схемою заміщення домішкою атомів катіонної підгратки з утворенням центрів Sn_{Zn}.

Дана модель не суперечить також люмінесцентним властивостям об'єктів досліджень, які обговорюються нижче. Як видно з рис. 1, а, у спектрах ФЛ вихідних зразків присутня низькоенергетична смуга, яка охоплює досить широкий діапазон енергій фотонів $\Delta\hbar\omega \approx 1{,}7$-$2{,}3$ еВ. Підвищення рівня збудження призводить до зміщення максимуму $\hbar\omega_m$ смуги у сторону більших енергій, що свідчить про її донорно-акцепторну

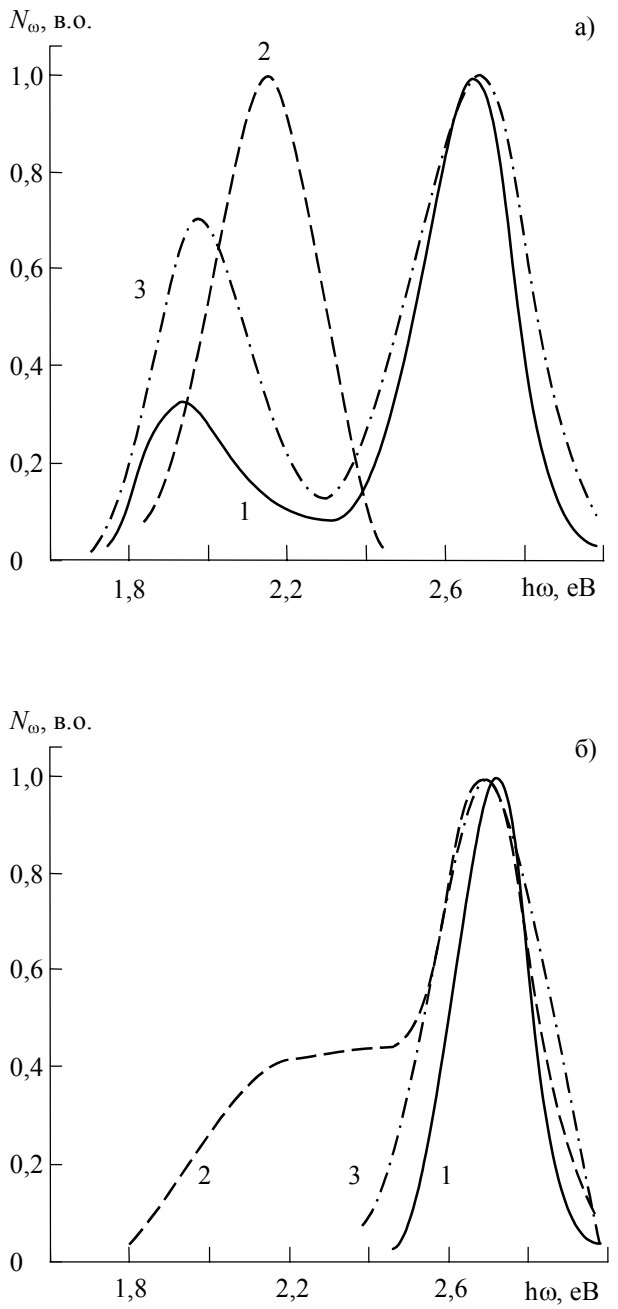

Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції вихідних (а) та легованих оловом (б) кристалів i-ZnSe (1), ZnSe<Al> (2), ZnSe<Te> (3).

природу. Згідно робіт [2,5,6] до складу донорно-акцепторних пар (ДАП) бездомішкових та легованих зазначеними домішками кристалів ZnSe входить глибокий акцептор (від'ємна двохзарядна вакансія цинку V''_{Zn}) і мілкий донор, природа якого визначається типом зразка. Для кристалів типів 1 і 3 ними є вакансії селену, а типу 2 — домішка Al у катіонній підгратці. Слід відмітити, що у зразках ZnSe<Te>, які пройшли довготривалий відпал у парі цинку, низькоенергетична смуга має іншу природу і формується за рахунок переходів через глибокий донорний рівень міжвузлового цинку Zn_i [6]. Форми низькоенергетичних смуг ФЛ в обох випадках (рекомбінація за участю Zn_i або ДАП) практично однакові і відрізняються лише залежностями $\hbar\omega_m$ від рівня збудження. Для наших досліджень відібрані зразки ZnSe<Te>, у яких домінуючою є рекомбінація на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять V''_{Zn} і $V^{\bullet}_{Se}$.

Найбільш характерною особливістю шарів ZnSe<Sn> (рис. 1, б) є різке зменшення інтенсивності низькоенергетичного випромінювання, причому для зразків типу 1 і 3 воно практично гаситься. Це легко пояснити зменшенням концентрації асоціатів (V''_{Zn} $V^{\bullet}_{Se}$) внаслідок "заліковування" вакансій атомами олова. Разом із тим, цей процес проходить більш інтенсивно у катіонній підгратці, оскільки, як уже відмічалося раніше, провідність шарів зростає. Це свідчить про зменшення концентрації акцепторних центрів, якими є вакансії цинку. "Заліковування" вакансій селену при використаних технологічних умовах проходить менш ефективно і концентрації акцепторних центрів Sn_{Se} недостатньо для компенсації електронної провідності, за яку відповідають мілкі донорні рівні V_{Se} і Sn_{Zn}. Дещо інша ситуація реалізується у шарах ZnSe<Sn>, виготовлених на кристалах типу 2, у яких Al, займаючи вузли Zn, утворює додатній заряд іонізованих донорів $Al^{\bullet}_{Zn}$. Вони стимулюють дифузію домішки олова в аніонній підгратці з утворенням акцепторних центрів Sn''_{Se}. Останні, об'єднуючись з $Al^{\bullet}_{Zn}$, утворюють асоціати типу (Sn''_{Se} $Al^{\bullet}_{Zn}$), які відповідають за формування низькоенергетичної смуги з $\hbar\omega_m \approx 2{,}2$ eB, рис. 1, б. Подібний ефект спостерігали автори [5] на кристалах ZnSe, легованих одночасно Al і Sn із рідкої фази. Звернемо увагу на появу у шарах ZnSe<Al, Sn> достатньо ефективної крайової ФЛ, яку можна отримати у кристалах типу 2 лише після їх довготривалого (≥ 100 годин) відпалу у рідкому Zn [2].

Як уже відмічалося раніше, шари ZnSe<Sn> мають значно більшу інтенсивність $I_Б$ високоенергетичної блакитної смуги, ніж вихідні кристали. Це насамперед свідчить про належність домішки Sn до відповідних центрів рекомбінації, якими можуть бути, зокрема, ДАП. Останнє підтверджується великою напівшириною блакитної смуги, а також залежністю положення її максимуму від рівня збудження. Разом із тим, визначення реального складу асоціативних центрів виходить за рамки даної роботи і вимагає окремих досліджень із залученням методів модуляційної спектроскопії та низьких температур.

В.П. Махній – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри оптоелектроніки ЧНУ;
В.В. Мельник – канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри оптоелектроніки ЧНУ;
М.М. Сльотов – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри оптоелектроніки ЧНУ;
Б.М. Собіщанський – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри оптоелектроніки ЧНУ;
О.В. Стець – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри комп'ютерних систем та мереж ЧНУ.

[1] *Физика соединений A^2B^6* / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. 320 с. (1986).
[2] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка.* Штиинца, Кишинев. 150 с. (1984).
[3] В.Д. Рыжиков. *Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6. Получение, свойства, применение*. НИИТЭХИМ, М. (1989).
[4] В.П. Махній. *Принципи та методи модуляційної спектроскопії*. Рута, Чернівці. 101 с. (2001).
[5] В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман, С.В. Зубрицкий, Хуан Ф. Родригес, Ю.Н. Пуртов. Излучательная рекомбинация кристаллов ZnSe, легированных элементами IV группы // *Фотоэлектроника*, **2**, сс. 98-103 (1988).
[6] В.П. Махній, М.М. Сльотов, О.В. Стець, І.В. Ткаченко. Дослідження природи оранжевої смуги люмінесценції кристалів ZnSe<Te> // *Наук. вісник ЧНУ. Фізика, електроніка*, **112**, сс. 75-77 (2001).

V.P. Makhniy, V.V. Mel'nyk, M.M. Slyotov, B.M. Sobishchanskyi, O.V. Stets

Study of Mechanisms of the Defects Emerges in ZnSe<Sn> Layers

Chernivtsi National University named after Yu. Fed'kovych,
2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, e-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua

The electrical and luminescent characteristic of the layers, obtained by diffusion of tin in undoped and doped by Al and Te crystals zinc selenide is studied. It is shown that tin enters on scheme replacement mainly in cation sublattice and forms the small donor centers. The observed electrophysical and luminescent characteristics of objects of studies on base offered models of forming the defects are explained.