

ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДИЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 535.37

В.В. Горлей, О.В. Кінзерська, В.П. Махній
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
кафедра оетоелектроніки

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДИФУЗІЙНИХ ШАРІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ, ЛЕГОВАНИХ 3D-ЕЛЕМЕНТАМИ

ã Горлей В.В., Кінзерська О.В., Махній В.П., 2010

V.V. Horley, O.V. Kinzerskaya, V.P Makhniy

LUMINESCENCE OF DIFFUSION LAYERS ZINC SELENIDE DOPED BY 3D-ELEMENTS

ã Horley V.V., Kinzerskaya O.V., Makhniy V.P, 2010

Проаналізовано вплив 3d-елементів на випромінювальні властивості кристалів селеніду цинку, легованих цими домішками з парової фази у закритому об'ємі.

Ключові слова: люмінесценція, дифузія, ZnSe, 3d елементи.

The influence of 3d-elements on the radiating properties of zinc selenide crystals doped with these impurities from the vapor phase in a closed volume are analyzed.

Keywords: luminescence, diffusion, ZnSe, 3d elements.

Вступ

Завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних і технічних параметрів селенід цинку продовжує залишатись одним з перспективних матеріалів функціональної електроніки [1]. Найпоширеніший спосіб отримання об'ємних кристалів ZnSe – вирощування з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу [2]. Однак такі зразки мають низьку електронну провідність і неефективну люмінесценцію в області кімнатних температур, а тому мало придатні для створення конкретних приладів. У зв'язку з цим, для отримання бажаних властивостей кристали зазвичай легують донорними або (та) акцепторними домішками. Натомість функціональні властивості селеніду цинку можна значно розширити, вводячи мало використовувані домішки (ізовалентні, амфотерні, магнітні), потенційні можливості яких ще далеко не вичерпані. Ця робота присвячена вивченню люмінесцентних характеристик легованих 3d-елементами, шарів селеніду цинку, які є перспективними для використання в спінтроніці [3], лазерній техніці [4], нелінійній оптиці [5] тощо.

Об'єкти та методики досліджень

Базовими підкладками слугували пластинки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм³, вирізані з об'ємних кристалів ZnSe, які були вирощені методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу. При 300 К вони мають слабку ($\sigma_n \approx 10^{-10}$ Ом⁻¹·см⁻¹) електронну провідність, а спектр люмінесценції представлений однією блакитною смугою поблизу краю власного поглинання. Легування 3d-елементами (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni і Co) здійснювалося в відкачаній до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій

ампулі при 1473 К протягом декількох годин. Для попередження ерозії поверхні пластин, в ампулу разом з легуючим елементом завантажували також наважку елементарного селену. Останній, крім того, сприяє входженню 3d-елемента в катіонну підґратку базового кристала. Під час здійснення дифузії підкладинка і лігатура перебували в різних кінцях ампули, причому її частина з дифузантом покривалася тонким шаром пірографіту [6].

Оптичні спектри вимірювали на універсальному комплексі, що утримував дифракційний монохроматор типу МДР-23 і стандартну схему синхродетектування, що дозволяло знімати характеристики у звичайному та диференціальному режимах [7].

Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалася випромінюванням N_2 -лазером з довжиною хвилі $\sim 0,337$ мкм, а зміна рівня збудження здійснювалася за допомогою каліброваного набору нейтральних світлофільтрів. Спектри ФЛ записували автоматично з врахуванням нелінійностей елементів оптичної системи і представлені в координатах: кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω – енергія фотона $\hbar\omega$. Оскільки з практичного погляду об'єкти досліджень становлять інтерес в області кімнатних температур, то всі вимірювання проведено при 300 К.

Обговорення результатів досліджень

Аналіз диференціальних спектрів оптичного відбивання R'_ω легуваних зразків свідчить про відсутність нових піків на кривих R'_ω порівняно з базовими підкладинками, рис. 1. Це вказує на те, що концентрація 3d-елемента в дифузійних шарах не перевищує 10^{19} см $^{-3}$. Отже, при вибраних технологічних умовах відпалу не утворюється твердих розчинів типу $Zn_xMe_{1-x}Se$ (де $Me=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co$), а 3d-елементи виступають легуючими домішками. Зауважимо, що на відміну від кривих R'_ω спектри оптичного пропускання T_ω і люмінесценції N_ω шарів $ZnSe:Me$ істотно відрізняються від аналогічних характеристик базових підкладінок.

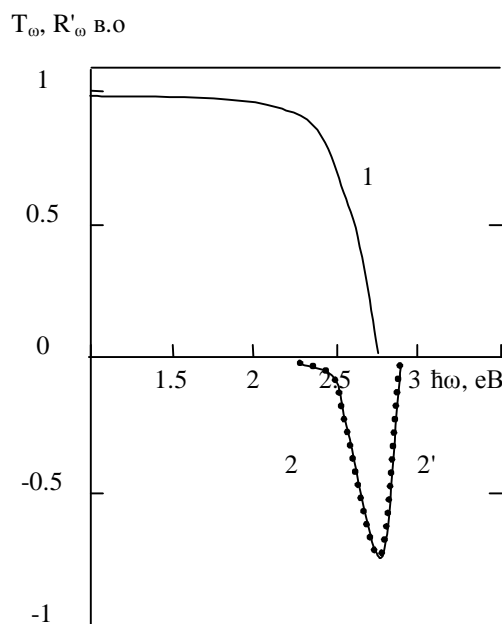


Рис. 1. Спектри, оптичного пропускання базових підкладінок (суцільні лінії) T_ω (1) і відбивання R'_ω (2, 2') і шарів $ZnSe:Me$ (точки) при 300 К

Як видно з рис. 1 пропускання вихідних кристалів характеризується «гладким» спектром у діапазоні 1,0–2,6 еВ з різким «звалом» області фундаментального поглинання $ZnSe$. При цьому перетин кривої T_ω з віссю абсцис відповідає енергії, яка корелює з шириною забороненої зони E_g селеніду цинку при 300 К. Легування кристалів 3d-елементами, не змінюючи енергетичного положення точки перетину, спричиняє істотну деформацію спектрів оптичного пропускання. На

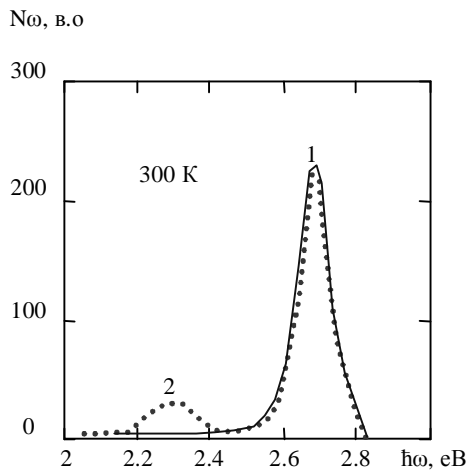


Рис. 2. Спектри люмінесценції базових кристалів ZnSe (1) і шарів ZnSe:Mn (2)

кривих T_ω з'являється низка смуг, характерних для кожного типу домішки, інтерпретація яких наведена в роботі [8].

Розглянемо детальніше вплив використовуваних 3d-елементів на випромінювальні властивості об'єктів досліджень. Насамперед звернемо увагу на появу в шарах ZnSe:Mn нової достатньо інтенсивної жовто-зеленої M-смуги в околі енергій 2,3 eV, рис. 2.

Відзначимо, що цю смугу спостерігали також інші автори в кристалах ZnSe, легованих Mn під час росту, і пояснюється внутрішньо-центровими переходами в іоні Mn^{2+} [9]. Зауважимо, що марганець практично не впливає на інтенсивність, форму і енергетичне положення блакитної B-смуги, рис. 2. Це вказує на однакову природу крайового випромінювання зразків ZnSe і ZnSe:Mn.

На відміну від розглянутого вище, легування ZnSe ванадієм, не впливаючи на форму спектра, призводить до істотного (у 3–5 разів) росту інтенсивності B-смуги порівняно з базовими кристалами. Оскільки в останніх це випромінювання обумовлене переходами за участю вакансій селену V_{Se} , то розумно допустити збільшення їх концентрацій у шарах ZnSe:V. Натомість, зроблене припущення суперечить результатам електричних досліджень, які свідчать про істотне зменшення електронної провідності шарів ZnSe:V порівняно з величиною σ_n базових кристалів [10]. Це пов'язано з додатковою генерацією акцепторних центрів (вакансії цинку V_{Zn} і міжвузловинний селен Se_i), які компенсують дію донорних центрів V_{Se} . Оскільки дифузія проводиться у присутності пари Se, а 3d-елемент входить у катіонну підгратку, (заміщуючи V_{Zn}), то наймовірніше зростає концентрація Se_i . Глибина залягання останніх близька до енергії іонізації V_{Se} , у зв'язку з чим форма B-смуги шарів мало відрізнятиметься від форми крайової смуги базових кристалів, що й спостерігалася раніше у роботі [11].

Легування селеніду цинку атомами заліза спричиняє не лише зменшення інтенсивності B-смуги, але й зміщення її максимуму до менших енергій, рис. 3. Крім того, спектр ФЛ має сильно затягнутий безструктурний низькоенергетичний «хвіст», що потребує детальніших досліджень в області криогенних температур.

Структуроване, але слабкоєфективне низькоенергетичне випромінювання притаманне шарам ZnSe:Ti та ZnSe:Cr, інтенсивність якого значно менша від крайової B-смуги базових кристалів, рис. 4.

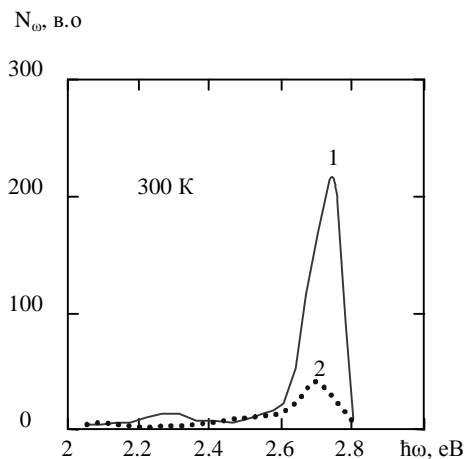


Рис. 3. Люмінесценція шарів ZnSe:V (1) і ZnSe:Fe (2)

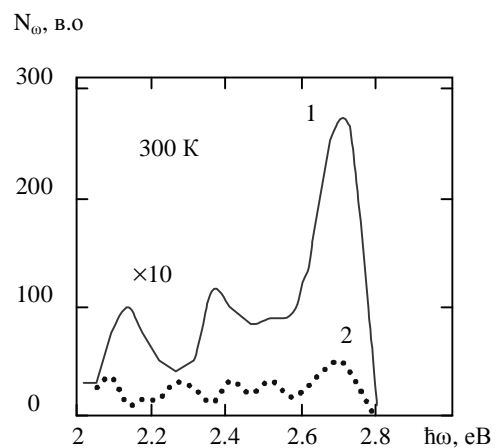


Рис. 4. Люмінесценція шарів ZnSe:Ti (1) і ZnSe:Cr (2)

Ще складніші, але малоінтенсивні, спектри ФЛ характерні для шарів селеніду цинку, легованих Co і Ni, рис. 5

Звернемо увагу на відмінність форм кривих N_{ω} шарів ZnSe:Co, отриманих нами і авторами роботи [12]. На наш погляд, це пов'язано з різними технологічними умовами проведення дифузії, у результаті чого в об'єктах досліджень формуються різні ансамблі точкових дефектів.

Висновки

Отже, наведені результати свідчать про істотний вплив 3d-елементів на енергетичне положення та інтенсивність смуг випромінювання дифузійних шарів ZnSe. Найбільший інтерес з практичного погляду становлять зразки ZnSe:V, які поєднують низьку електронну провідність з високою ефективністю крайової смуги люмінесценції. Такі властивості роблять ці шари перспективними для створення MIS-структур, які можуть бути основою блакитних світлодіодів.

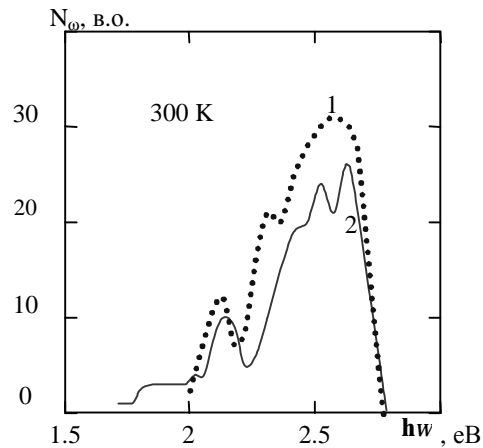


Рис. 5. Люмінесценція шарів ZnSe:Co (1) і ZnSe:Ni (2)

1. *Thamizhmani L., Azad A.K., Dai Jianming and Zhang W. Far-infrared optical and dielectric response of ZnS measured by terahertz time-domain spectroscopy // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86, 131111.*
2. *Дубенский К.К., Соколов В.А., Ананьин Г.А. Выращивание кристаллов ZnSe из расплава, полученного путем синтеза из компонентов // Опт.-мех. пром-сть. – 1969. – № 2. – С. 30–33.*
3. *Ziese M. and Thornton M.F., eds., Spin Electronics. – Berlin: Springer, 2001. – 493 p.*
4. *Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Фролов П.М. Эффективная лазерная генерация на кристалле Cr^{2+} :ZnSe, выращенном из паровой фазы // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 5. – С. 408–410.*
5. *Mieresyk Z., Majchrowski A., Ozga K., Slezak A., Kityk I.V., Simulation of nonlinear optical absorption in ZnSe:Co²⁺ crystals, Optics&Lasers Technology. – 2006. – Vol. 38, N 7. – P. 558–564.*
6. *Пат. корисну модель № 46928. Спосіб легування селеніду цинку домішками перехідних металів / В.П. Махній, О.В. Кінзерська, К.С. Ульяницький. – Зареєстрований 11.01.2010 р.*
7. *Махній В.П. Принципи та методи модуляційної спектроскопії. – Чернівці: Рута, 2001. – 101 с.*
8. *Махній В.П., Кинзерская О.В., Слетов М.М., Собищанский Б.М., Ульяницький К.С. Свойства слоев селенида цинка полученных диффузией 3d элементов из паровой фазы // Тез. доп. 3-ї Міжнар. наук.-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-3). – Одеса, 2–6 червня, 2008. – С. 143.*
9. *Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. Электролюминесцентные источники света на основе монокристаллов ZnSe:Mn с оптимальными яркостными характеристиками // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, вып. 2. – С. 133–135.*
10. *Махній В.П., Кинзерская О.В., Слетов М.М., Собищанский Б.М., Ульяницький К.С. Свойства слоев селенида цинка полученных диффузией 3d элементов из паровой фазы // Тез. доп. 3-ї міжнар. наук.-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-3). – Одеса, 2–6 червня, 2008. – С. 143.*
11. *Makhniy V.P., Kinzerskaya O.V. and Ul'yanitskiy K.S. Electrophysical properties of zinc selenide diffusion layers doped with 3d-elements from the vapor phase // Telecommunications and Radio Engineering, 68(19) – 2009. – P. 1735–1739.*
10. *Ткаченко І.В. Механізми дефектоутворення та люмінесценції у бездомішкових і легованих телурум кристалах селеніду цинку: Дис. ...канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці, 2005. – 132 с. – Машинопис.*
12. *Павлов В.В., Оптичні та електрофізичні властивості монокристалів селеніду цинку, легованих елементами перехідних металів: Автореф.. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Одеса, 2008. – 16 с.*