

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. Ю.Федьковича

На правах рукопису

БЕРЕЗОВСЬКИЙ
Михайло Михайлович

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОЇ ДОМІШКИ КАДМІЮ НА ФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

01.04.10 - Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці-1996

Дисертаційськє рукопис.

Роботу виконано на кафедрі оптикоелектроніки Чернівецького державного університету імені Ю.Федьковича.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор Мазній Віктор Петрович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Нішович Богдан Михайлович
кандидат фізико-математичних наук,
головний науковий співробітник
Слинько Євгеній Іларіонович

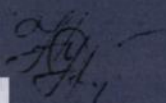
Провідна організація: Львівський державний університет
імені І.Франка

Захист дисертації відбудеться "24" ЖОВТНЯ 1996 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 07.01.06 при Чернівецькому державному університеті ім. Ю.Федьковича (274012 м. Чернівці, вул. Кошобинського 2, Чернівецький держуніверситет).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотечі Чернівецького державного університету (вул. Л.Українки, 23).

Автореферат розіслано "23" ВЕРЕСНЯ 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради


М.В.Курганецький

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760018 (M)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Селенід цинку залишається одним з найбільш перспективних матеріалів сучасної мікро- та оптоелектроніки. Широка заборонена зона ($E_g = 2,7\text{eV}$ при 300 K), високі фоточутливість і ймовірність випромінювальної рекомбінації в поєднанні з температурною та радіаційною стійкістю дозволяють створювати на його основі напівпровідникові прилади нового покоління. Загальновідомо, що фізичні властивості ZnSe (як і інших широкозонних II-VI сполук) визначаються головним чином власними точковими дефектами (ВТД) ґратки. Вони можуть знаходитись в різних зарядових станах і утворювати асоціативні центри, в тому числі і з домішковими атомами. Складом і концентрацією ВТД можна ефективно керувати шляхом легування кристалів ізовалентними домішками (ІВД). Їх наявність, крім того, в ряді випадків приводить до появи цілком нових властивостей напівпровідникових матеріалів. Зокрема, кристалам ZnSe<Te> притаманна ефективна (~20 % при 300 K) оранжева γ -люмінесценція, інтенсивність якої залишається практично незмінною аж до дози 10^6 Гр. Зазначимо, що саме телуrom, власне кажучи, і обмежується перелік ізовалентних домішок в кристалах селеніду цинку, властивості яких інтенсивно вивчаються на протязі останніх 15-20 років. Разом з тим зрозуміло, що заміна Te іншою ІВД повинна привести до зміни параметрів матеріалу, зберігаючи при цьому всі позитивні якості ізовалентних домішок.

Таким чином, з викладеного вище слідує, що дослідження властивостей кристалів ZnSe, легуваних ІВД є актуальними науковою і технічною задачами.

Мета роботи - вивчення впливу ізовалентної домішки кадмію на фізичні властивості кристалів селеніду цинку, створення на їх основі ряду приладів і визначення можливостей практичного використання.

Для досягнення поставленої мети необхідно зробити наступне:

1. Вибрати метод легування кристалів ZnSe ізовалентною домішкою Cd і створити набір експериментальних зразків з широким діапазоном зміни концентрації атомів кадмію.

2. Провести комплексне дослідження електричних, оптичних, фотоелектричних і люмінесцентних властивостей зразків у зв'язку з технологічними умовами їх виготовлення.

3. Визначити можливості практичного використання досліджуваних матеріалів в напівпровідниковій електроніці.

Методи дослідження. Вирішення поставленої задачі базується на використанні комплексу незалежних взаємодоповнюючих методів, які

включають дослідження - електричних, емісійних, оптичних, фотоелектричних, люмінесцентних, рентгенівських властивостей матеріалу та додних структур на його основі. Розрахунки параметрів і характеристик проведені на основі сучасних модельних уявлень і теорії фізики напівпровідників з застосуванням апробованих методик.

Наукова новизна роботи визначається результатами комплексних досліджень властивостей кристалів ZnSe, відпалених в парі Cd, в тому числі:

1. Показано, що процес входження атомів Cd в матрицю ZnSe носить дифузійний характер. Визначені енергія активації та коефіцієнт дифузії.

2. Встановлено, що в процесі відпаду атоми Cd замішають Zn, причому при температурах $T_n \geq 1073$ K проходить повне заміщення і утворення шарів CdSe.

3. Вивчено вплив умов відпаду на концентрацію і рухливість електронів в кристалах ZnSe<Cd>. Визначено енергетичне положення електрично активних центрів та встановлено механізм розсіювання носіїв заряду.

4. Показано, що відпал кристалів ZnSe і CdS відповідно в парі Cd і Se приводить до утворення шарів CdSe кубічної і гексагональної модифікації. Встановлено домінуючі механізми оптичного поглинання та випромінювальної рекомбінації.

5. Встановлено механізми люмінесценції в нелегованих та відпалених в парі Cd кристалах ZnSe, а також природу рекомбінаційних центрів. Запропоновано схеми оптичних переходів.

6. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів pCdTe-nCdSe/nZnSe і встановлено механізми проходження темного та світлового струмів.

Практична цінність результатів роботи полягає в тому, що вони є експериментальною базою для подальшого розвитку методів керування властивостями ZnSe з метою створення на його основі оптоелектронних приладів.

1. На рівні винаходу запропоновано спосіб легування кристалів ZnSe, який дозволяє отримувати матеріал з переважаною випромінювальною рекомбінацією в зелено-блакитній області спектру (патент №94117479 пр. від 09.11.1994). Температурний коефіцієнт зміни інтенсивності випромінювання зелено-блакитної смуги в діапазоні 300-480 K не перевищує 0,5 % на градус.

2. На базі гетеропереходу pCdTe-nCdSe/nZnSe створені лабораторні зразки фотодетекторів для спектрального діапазону 0,5-0,9 мкм. Струмова чутливість в максимумі, який співпадає з довжиною хвилі He-Ne-лазера ($\lambda_m \cong 0,63$ мкм), в режимі інжекційного підсилення досягає 10 А/Вт.

3. Дозова чутливість монолітного сцинтиляторного пристрою $pCdTe-nCdSe/nZnSe<Te>$ до рентгенівських квантів з енергією 8-30 кеВ може досягати $10^{-5} A \cdot P^{-1} \cdot год$.

Ступінь достовірності. Достовірність отриманих експериментальних результатів забезпечена застосуванням незалежних експериментальних методів дослідження, використанням методів математичного моделювання, порівняння одержаних в роботі результатів з даними існуючих літературних джерел.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Технологічні режими легування кристалів ZnSe ізовалентною домішкою Cd і методи створення омичних та випрямляючих контактів до виготовлених зразків.

2. Інтерпретація результатів досліджень електрофізичних, фотоелектричних, оптичних і люмінесцентних властивостей одержаних зразків. Механізми оптичного поглинання та випромінювальної рекомбінації і схеми оптичних переходів в кристалах ZnSe<Cd>.

3. Рекомендації по практичному використанню досліджуваних зразків в напівпровідниковій електроніці.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на наступних нарадах і конференціях: Міжнародній конференції "Сцинтилятор - 93" (Харків, 1993р.); Ювілейній конференції ІЕФ'93 (Ужгород, 1993р.); І Міжнародній конференції "Матеріалознавство халькогенідних і алмазоподібних напівпровідників" (Чернівці, 1994р.); VIII науково-технічній конференції "Хімія, фізика і технологія халькогенідів і халькогалогенідів" (Ужгород, 1994р.); Науковій конференції викладачів, співробітників та студентів, присвяченій 120-річчю заснування Чернівецького університету (Чернівці, 1995р.); Міжнародній школі-семінарі "Фізичні проблеми матеріалознавства напівпровідників" (Чернівці, 1995р.); V Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1995р.); семінарах кафедри оптоелектроніки ЧДУ.

Публікації та особистий вклад автора. По темі дисертації опубліковано 14 робіт, в тому числі авторське свідоцтво на винахід, список яких приведений в кінці автореферату. Дисертантом проведені технологічні роботи і експериментальні та теоретичні дослідження, результати яких описані в дисертаційній роботі.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури і примітки. Виклад



зроблено на 143 сторінках машинописного тексту, що містять 47 рисунків, 5 таблиць, 110 найменувань цитованих робіт.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, формулюються мета та основні задачі роботи, наукова новизна, практична цінність отриманих результатів, коротко описано зміст роботи, викладені основні положення, які виносяться на захист, приводиться інформація про апробацію роботи та публікацію матеріалів дисертації.

В першому розділі приведено короткий аналіз експериментальних і теоретичних робіт, присвячених вивченню напівпровідникових бінарних сполук, легованих ізовалентними домішками, а також особливостям поведінки останніх. Розглянуто вплив ІВД на електрофізичні, оптичні та люмінесцентні властивості кристалів. Відзначена роль ізовалентних домішок в підвищенні температурної та радіаційної стійкості широкозонних напівпровідникових II-VI сполук, а також перспективність використання таких кристалів для створення на їх основі приладів, які працюють в жорстких умовах. На основі проведеного аналізу літературних даних формулюється постановка задачі.

В другому розділі описана технологія отримання шарів $ZnSe<Cd>$ та омічних і випрямляючих контактів до них, обговорюються люмінесцентні та оптичні властивості вихідних підкладок, приведені основні методики вимірювань.

Вихідними підкладками були монокристали селеніду цинку, вирощені з розплаву під тиском інертного газу, як спеціально не леговані ($i-ZnSe$), так і леговані в процесі росту Al ($ZnSe<Al>$) або Te ($ZnSe<Te>$). Всі три типи кристалів, мали низьку електронну провідність σ_n , яка при кімнатних температурах не перевищувала $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Значне пониження питомого опору 1-100 Ом·см досягалось відпалом підкладок, які містять Al або Te, в парі Zn при 1100 K на протязі 10-20 годин.

Всі вихідні кристали при 300 K мали переважаючу фотолюмінесценцію (ФЛ) в оранжево-червоній області спектру. ФЛ збуджувалась N_2 -лазером з довжиною хвилі випромінювання $\lambda_m \approx 0,337 \text{ мкм}$. Спектр випромінювання $i-ZnSe$ характеризується широкою асиметричною смугою з максимумом близько $h\nu_m - 1,85 \text{ eV}$, яке зумовлене рекомбінацією на донорно-акцепторних парах (ДАП). До складу останніх входять неконтрольовані донорні домішки та двозарядні вакансії цинку, V_{Zn}^{++} - глибокі акцептори. Спектр ФЛ кристалів

ZnSe<Al> складається з двох смуг з максимумами 1,95 та 2,07 еВ. Перша з них зумовлена рекомбінацією за участю зазначених вище ДАП, а друга - переходами вільних електронів на V_{Zn}^{2-} . Інтенсивна смуга люмінесценції з $h\nu_{em} \sim 1,95$ еВ кристалів ZnSe<Te> пов'язана з переходами за участю складного комплексу $V_{Zn}^{2-}TeZn$. Зазначимо, що жоден з розглянутих типів кристалів не випромінює в зелено-блакитній області спектру. Одному з можливих шляхів вирішення цієї актуальної задачі і присвячена дана робота.

Дослідження показали, що форма спектрів оптичного пропускання T_{ω} та поглинання K_{ω} (на відміну від спектрів ФЛ) вихідних кристалів не залежать ні від передісторії їх отримання, ні від типу легуючих домішок. Знайдені з цих спектрів значення ширини забороненої зони E_g , узгоджуються між собою і складають $\sim 2,65$ еВ.

Легування кристалів ZnSe ізовалентною домішкою Cd проводилось в закритому об'ємі з парової фази в попередньо відкаченій до 10^{-4} Торр кварцевій ампулі. Температурний діапазон відпалу складав 700-1100 К. Знак термоерс вказує на електронну провідність всіх отриманих шарів ZnSe<Cd>. Контроль товщини d легованого шару здійснювався візуально за допомогою металікроскопу завдяки зміні забарвлення та кольору люмінесцентного свічення порівняно з базовим кристалом. Встановлено, що величина d , є функцією температури T_a і часу t відпалу, причому процес утворення гетерофазного шару носить дифузійний характер. Знайдені з експерименту коефіцієнт D_0 та енергія активації E_a дифузії складають $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ і 1,2 еВ відповідно.

Омічні контакти до шарів ZnSe<Cd> створювались вакуумним напиленням Al через маску з заданими геометричними розмірами. Питомий опір контактів R_c змінювався в межах 5-8 Ом \cdot см². Електропровідність шарів знаходилась з врахуванням їх електричного опору та товщини. Необхідна для розрахунку дрейфової рухливості основних носіїв заряду, концентрація останніх визначалась з вольтфарадних характеристик різких гетеропереходів Cu-ZnSe<Cd>. Дані структури отримувались шляхом хімічного осадження Cu з водного розчину Cu_2SO_4 з послідовним відіалом при 300 °C на протязі 10-15 хвилин. Гетеропереходи pCdTe-nCdSe/nZnSe створювались послідовним відіалом низькоомних підкладок nZnSe в парі Cd і Te при температурах 1100 К і 900 К відповідно на протязі 1 год.

Третій розділ присвячений електрофізичним властивостям. Дослідження показують, що електричний опір R шарів, отриманих при одному й тому ж часі відпалу, зменшується з ростом T_a . Ця зміна зумовлена двома факторами -

залежністю електропровідності σ_n шару та його товщини d від температури відпалу. Зв'язок між цими величинами описується відомою формулою

$$R(T_a) = \frac{l}{\alpha \cdot \sigma_n(T_a) \cdot d(T_a)} \quad (1)$$

де l - відстань між омичними контактами, α - ширина кристала. Разом з тим, енергія активації дифузії E_{σ} знайдена з експериментальної залежності $R(T_a)$, складає біля 0,7 еВ, що значно менша від 1,2 еВ, яка отримана з залежності $d(T_a)$. Це свідчить в першу чергу про досить сильну зміну електропровідності з температурою відпалу. Експеримент показує, що залежність $\sigma_n(T_a)$ має форму кривої з мінімумом при $T_a \approx 970$ К. Відмітимо, що вказана поведінка функції $\sigma_n(T_a)$ не може бути пов'язана з поверхневими ефектами, оскільки при $T_a = \text{const}$ електропровідність прямо пропорційна кореню квадратному від часу відпалу. Таким чином, аномальна поведінка залежності $\sigma_n(T_a)$ викликана особливостями залежностей концентрації n_0 та рухливості μ_n вільних носіїв заряду від T_a .

Величина n_0 в діапазоні температур відпалу 700-1100 К збільшується на порядок. При цьому експериментальна залежність $n_0(T_a)$ добре описується емпіричною формулою

$$n_0 = n_{00} \exp[a_0(T_a - T_0)] \quad (2)$$

де n_{00} і a_0 - параметри, які не залежать від T_a і рівні відповідно $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Значення $T_0 \approx 900$ К відповідає середині досліджуваного інтервалу температур відпалу. Таким чином, рівняння (2) дозволяє розраховувати концентрацію електронів в шарах ZnSe<Cd> при довільній T_a з температурного діапазону 700-1100 К.

Енергії іонізації та концентрації електрично активних донорних центрів визначалися з температурних залежностей концентрації вільних електронів. Збільшення температури вимірів T приводить до зростання величини n_0 , незалежно від температури виготовлення зразка. Енергії іонізації центрів, знайдені з залежностей $n_0(T_a)$ складають $E_{d1} \approx 0,16$ еВ, $E_{d2} \approx 0,24$ еВ і $E_{d3} \approx 0,52$ еВ. Вони, ймовірно, всього, відповідають комплексам, до складу яких входять власні дефекти ґратки^D і міжвузлові атоми цинку в ґратках CdSe і ZnSe відповідно. Оцінка концентрацій вказаних центрів E_{d1} , E_{d2} і E_{d3} приводить до значень 10^{16} , $5 \cdot 10^{17}$ та $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідно.

Дрейфова рухливість електронів зменшується від 450 до $50 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при збільшенні T_g від 700 до 1100 К . Це може бути викликано двома причинами. По-перше, збільшення T_g приводить до зростання концентрації домішкових центрів (як нейтральних, так і заряджених), на яких можуть розсіюватись носії заряду. По-друге, локальне спотворення ґратки в околі атомів ІВД також сприяє підвищенню ймовірності процесів розсіювання. Нарешті, не виключена можливість зменшення μ_n за рахунок зміни складу напівпровідникової сполуки - перехід від ZnSe до CdSe . Аналіз експериментальних залежностей $\mu_n(T)$ вказує на те, що в області кімнатних температур в досліджуваних зразках домінує розсіювання на теплових коливаннях ґратки. Оцінка довжини вільного пробігу l_0 електронів приводить до значень $(1-2,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}$, які характерні для монокристалічних зразків. Це свідчить про структурну досконалість отриманих шарів $\text{ZnSe} \langle \text{Cd} \rangle$.

В цьому розділі досліджуються також електричні властивості гетеропереходів $p\text{CdTe}-n\text{CdSe}/n\text{ZnSe}$. Встановлено, що експериментальні вольтамперні характеристики описуються в рамках теорії струмів обмежених просторовим зарядом. Знайдені енергетичні положення електрично активних центрів та рівня Фермі в $n\text{-ZnSe}$, $n\text{-CdSe}$ і $p\text{-CdTe}$ дозволили побудувати енергетичну зонну діаграму даного гетеропереходу. Дифузійний потенціал при цьому складає $1,2 \text{ еВ}$.

Четвертий розділ містить основні відомості про оптичні параметри напівпровідників, а також результати досліджень спектрів оптичного пропускання T_{ω} і оптичного поглинання K_{ω} кристалів ZnSe відпалених в парі Cd при різних температурах. Досліджено вплив кристалічної структури підкладок на оптичне поглинання шарів α - і $\beta\text{-CdSe}$. Розглянуто фотоелектричні властивості діодних структур на основі шарів $\text{ZnSe} \langle \text{Cd} \rangle$.

Експеримент показує, що короткохвильовий край спектра оптичного пропускання T_{ω} зсувається в сторону менших енергій фотонів $\hbar\omega$ по мірі зростання T_g . Це пояснюється тим, що атоми Cd "заліковують" насамперед вакансії цинку, а тільки потім заміщають Zn , витісняючи його в міжвузловини. По мірі зростання концентрації атомів Cd (збільшення T_g) починають утворюватись шари твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$. Встановлено, що повне заміщення атомів Zn атомами Cd проходить при $T_g \approx 1100 \text{ К}$. Утворена сполука має ширину забороненої зони біля $2,05 \text{ еВ}$, яка корелює з E_g селеніду кадмію кубічної модифікації - $\beta\text{-CdSe}$. Ширина забороненої зони шарів CdSe (створених відпалом підкладок CdS в парі Se) набагато менша і складає $1,75 \text{ еВ}$. Це значення відповідає E_g селеніду кадмію гексагональної модифікації - $\alpha\text{-CdSe}$. Мікроструктура поверхні шарів α - та $\beta\text{-CdSe}$ корелює з

мікроструктурою CdS та ZnSe. Таким чином, гетерофазні шари повного заміщення повністю відтворюють кристалічну структуру базової підкладки.

Дослідження спектрів оптичного пропускання T_{ω} та оптичного поглинання K_{ω} шарів ZnSe<Cd>, виготовлених при однакових умовах на підкладках i-ZnSe та ZnSe<Al>, підтверджує запропонований механізм дифузії атомів Cd. Оскільки концентрація V_{Zn}^- в не легованих кристалах набагато більша ніж у легованих Al, то процес заміщення легше проходить в перших. При одних і тих же умовах відпалу товщина шару ZnSe<Cd> в підкладках i-ZnSe набагато більша ніж у ZnSe<Al> оскільки в останніх вільні вузли катіонної підґратки вже зайняті Al. (Більша величина d відповідає більшим значенням коефіцієнта оптичного поглинання). Стравлювання шарів ZnSe<Cd> в обох випадках приводить до повного відновлення кривих поглинання до спектру K_{ω} вихідних кристалів. Це свідчить про те, що зміна в спектрах поглинання зумовлена саме кадмієм, а не об'ємними дефектами в підкладці ZnSe, які можуть утворитись в результаті відпалу.

Більш детальна інформація про енергетичний спектр досліджуваних шарів отримана з диференціальних спектрів оптичного поглинання. Так, на спектральних залежностях похідної коефіцієнта поглинання K_{ω}' шарів, виготовлених при $T_{\text{в}} \approx 900$ K (найбільш цікавих для практики) спостерігається ряд максимумів з енергіями біля 1,5, 2,05 і 2,45 еВ. Ці значення корелюють з глибиною залягання деяких рівнів, зумовлених власними дефектами ґратки селеніду цинку. (Зауважимо, що при вказаній $T_{\text{в}}$ кадмій виступає в ролі ІВД, не утворюючи твердих розчинів). Аналіз наших даних та результатів інших авторів приводить до висновку, що домішкове поглинання викликане переходами електронів з одно- та двозарядної вакансії цинку в зону провідності, а також з валентної зони на нейтральний рівень міжвузлового цинку. Енергії іонізації акцепторних V_{Zn}^- і V_{Zn}^{--} та донорного Zn_i рівнів, відрахованих від країв відповідних зон, складають 1,2, 0,2, і 0,6 еВ. Виходячи з експериментальних значень коефіцієнтів поглинання в рамках водневоподібної моделі домішкових центрів зроблена оцінка концентрацій відповідних дефектів, які виявились рівними: $[V_{Zn}^-] \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $[Zn_i] \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і $[V_{Zn}^{--}] \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Спектральні залежності фотоструму короткого замикання I_p діодів Cu-ZnSe<Cd> при освітленні зі сторони базової підкладки характеризуються крутим високоенергетичним та пологим низькоенергетичним спадами. Перший з них зумовлений поглинанням в шарі ZnSe<Cd>, а екстраполяція залежності $I_p(\hbar\omega)$ до перетину з віссю абсцис дозволяє знайти E_g . Фоточутливість в низькоенергетичній області спектру визначається генерацією носіїв

в шарі Cu_{2-x}Se , який утворюється при формуванні контакту. Фотострум практично припиняється при $\hbar\omega \leq 1,2-1,4$ еВ, що корелює з шириною забороненої зони виродженого діркового напівпровідника Cu_{2-x}Se .

Наявність протяжного шару твердих розчинів $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ в гетеропереходах $p\text{CdTe}-n\text{CdSe}/n\text{ZnSe}$ підтверджується також дослідженням фотоелектричних властивостей. По-перше, освітлення зі сторони ZnSe приводить до генерації фотоструму в діапазоні енергій 1,5-2,3 еВ з максимумом біля 1,95 еВ. Форма спектра та положення максимуму свідчать на користь переважаючого внеску в фотострум шару твердих розчинів $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$, порівняно з $p\text{-CdTe}$ і $n\text{-CdSe}$. Наявність фоточутливості при $\hbar\omega > E_g$ селеніду цинку зумовлено, скоріше за все, достатньо великою дифузійною довжиною дірок в CdSe , що зайвий раз свідчить про структурну досконалисть цього шару. Інтегральні вольтамперні характеристики адекватно описуються в рамках теорії струмів обмежених просторовим зарядом.

Аналіз залежності ширини забороненої зони (визначеної зі спектральних характеристик фоточутливості, фотолюмінесценції, оптичного пропускання та поглинання) шарів $\text{ZnSe}<\text{Cd}>$ від температури їх виготовлення дозволяє зробити наступні висновки. При $T_a \leq 900$ К кадмій входить як легуюча домішка, оскільки $E_g \approx 2,7$ еВ і узгоджується з шириною забороненої зони ZnSe . Концентрація Cd при цьому не перевищує 0,01 мольн. %. При збільшенні T_a проходить утворення твердих розчинів аж до повного заміщення атомів Zn . При цьому утворюється $\beta\text{-CdSe}$ з шириною забороненої зони біля 2 еВ.

У п'ятому розділі розглянуто вплив ІВЛ Cd на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe .

Дослідження спектрів фотолюмінесценції кристалів ZnSe , легованих Cd , вказують на суттєву залежність спектрального розподілу випромінювання від температури відпалу. Підвищення T_a приводить до збільшення доли високоенергетичного випромінювання. При цьому в спектрах ФЛ зразків, легованих при 700-900 К з'являється смуга з $\hbar\omega_m = 2,4$ еВ, яка практично відсутня у вихідних кристалах. Подальше збільшення T_a приводить до зменшення її інтенсивності аж до повного гасіння. Зокрема, спектр ФЛ кристалів ZnSe , відпалених при $T_a = 1073$ К, представлений тільки однією вузькою смугою з максимумом біля 2 еВ.

Експериментально встановлено, що для всіх трьох типів вихідних кристалів найбільша інтенсивність смуги з $\hbar\omega_m = 2,4$ еВ досягається при $T_a \approx 900$ К. Це свідчить про вирішальну роль власних дефектів ґратки у формуванні

відповідних центрів рекомбінації, які стимулюються введенням ізовалентної домішки Cd. Показано вплив останньої на інтенсивність двох смуг з максимумами при 1,85 і 2,4 еВ. Дані смуги вибрані тому, що перша з них домінує у вихідних кристалах i-ZnSe, а друга, являє собою найбільший інтерес для практики і, власне кажучи, є предметом досліджень даної роботи.

ФЛ вихідних кристалів i-ZnSe характеризується широкою асиметричною смугою з максимумом біля 1,85 еВ, який при збільшенні рівня збудження в 100 разів зсувається до 1,95 еВ. Використання метода Алендева-Фока дозволило виділити при 300 К сім елементарних смуг. Сказане свідчить на користь випромінювальної рекомбінації за участю донорно-акцепторних пар (ДАП). До складу останніх можуть входити власні дефекти ґратки і неконтрольовані домішки, оскільки вихідний матеріал спеціально не легований. В таких кристалах домінуючу роль відіграють дефекти Френкеля в катіонній підґратці, тобто вакансії V_{Zn} і міжвузлові Zn_i атоми цинку. Зазначимо, що вакансії металу можуть знаходитись в різних зарядових станах: нейтральних V_{Zn} , одно- V_{Zn}^- і двократно V_{Zn}^{2-} від'ємно заряджених. Останні, крім того, взаємодіючи з додатньо зарядженими дефектами, можуть об'єднуватись в асоціати з різними відстанями між партнерами ДАП. Приведені результати досліджень дозволили побудувати зонну діаграму кристалів i-ZnSe та схему випромінювальних переходів.

Аналіз наведених результатів приводить до висновку, що для збільшення частки високоенергетичного випромінювання в кристалах ZnSe необхідно змінити концентрацію власних дефектів на користь збільшення V_{Se} . Цього, зокрема, можна досягти шляхом легування ZnSe ізовалентною домішкою кадмію. По-перше, атоми Cd, займаючи вільні вузли катіонної підґратки, зменшують концентрацію вакансій в них, тобто V_{Zn} . По-друге, заміщення атомів Zn атомами Cd приводить до локального спотворення ґратки в околі атома домішки і до додаткової генерації вакансій в підґратці селену. Ці міркування знаходять експериментальне підтвердження при дослідженні властивостей кристалів i-ZnSe, відпалених в парі Cd при $T_p \approx 900$ К. Прямим доказом збільшення концентрації V_{Se} є сильне зростання (~100 раз) інтенсивності крайової смуги з $\hbar\omega_m \approx 2,68$ еВ. Крім того, в спектрах ФЛ зразків ZnSe<Cd> з'являється низка смуг з максимумами при 2,38, 2,50, і 2,60 еВ, які відсутні у спектрах випромінювання вихідних кристалів. Ці смуги, ймовірно всього, зумовлені асоціатами $(V_{Zn}V_{Se})^-$ з різними відстанями між партнерами пари. На основі приведених досліджень встановлено енергетичне положення розглянутих центрів в забороненій зоні кристалів ZnSe<Cd> та вказана схема випромінювальних переходів.

Як було встановлено в попередніх дослідженнях при $T_g \geq 1100$ К утворюються шари селеніду кадмію, причому їх структура відповідає кристалічній структурі базового кристалу. Спектри ФЛ при 300 К являють собою вузькі (напівширина порядку $2kT \approx 0,05$ еВ) смуги, положення максимумів яких відповідають E_g виготовлених шарів. Форма смуг і величина $\hbar\omega_m$ свідчать на користь міжзонної рекомбінації вільних електронів і дірок. В цьому випадку відомий вираз

$$N_\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \quad (3)$$

добре описує експериментальні спектри ФЛ, якщо E_g прийняти рівними 1,73 і 2,01 еВ. Ці значення непогано узгоджуються з величинами E_g , визначеними зі спектрів оптичного поглинання. Наявність в спектрах випромінювання тільки міжзонного випромінювання свідчить також на користь досить високої досконалості отриманих шарів.

В п'ятому розділі обговорюються питання температурної та радіаційної стійкості кристалів $\text{ZnSe}<\text{Cd}>$ та можливості практичного застосування виготовлених на їх основі діодних структур.

Як показали дослідження люмінесцентних властивостей кристалів $\text{ZnSe}<\text{Cd}>$ найбільш цінною для практики є зелено-блакитна смуга. Вона зумовлена рекомбінацією за участю ДАП, для яких характерна слабка температурна залежність ефективності випромінювання. Експериментальне значення температурного коефіцієнта зміни інтенсивності випромінювання в даній смузі не перевищує 0,5 % на градус в діапазоні 300-580 К. Це дозволяє використовувати дані кристали як високотемпературні люмінофори з зелено-блакитним світінням.

Відомо, що кристали ZnSe леговані до 10^{-2} мол. %. ІВД Те є радіаційно стійкими аж до дози 10^6 Гр. Враховуючи ізовалентний характер домішки Cd, а також сумірність концентрацій Те та Cd, в досліджуваних зразках $\text{ZnSe}<\text{Cd}>$ (відпалених при $T_g \leq 900$ К) теж слід очікувати подібних характеристик.

Унікальне поєднання скінтіляційних та напівпровідникових властивостей кристалів $\text{ZnSe}<\text{Te}>$ дозволяє створити монолітний пристрій типу "скінтілятор-фотодіод" (СЦ-ФД). Дослідження показали, що спектри радіолюмінесценції кристалу $n\text{-ZnSe}<\text{Te}>$ та фоточутливості (виготовленого на його основі) гетеропереходу $p\text{CdTe-nCdSe/nZnSe}$ практично повністю узгоджуються. Чутливість такого детектора до рентгеновського випромінювання

(рентгенівська трубка з Си-анодом при напрузі живлення 40 кВ) при зворотній напрузі 10 В на фотодіоді досягає $10^{-5} \text{ А} \cdot \text{Р}^{-1} \cdot \text{год}$. Це на порядок більше чутливості контрольного детектора на базі кристалу $\text{ZnSe} < \text{Te} >$ з Si-фотодіодом.

Максимум спектра fotocутливості гетеропереходу pCdTe-nCdSe/nZnSe співпадає з довжиною хвилі випромінювання He-Ne-лазера, а монохроматична чутливість при зворотній напрузі 10 В досягає 10 А/Вт. Порогова чутливість при цьому становить $10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{Гц}^{1/2}$.

Примітка вміщує інформацію про особистий внесок дисертанта у постановку задач, проведення експериментальних досліджень та аналіз отриманих результатів в роботах, які надруковані у співавторстві.

У **висновках** сформульовані основні результати роботи:

1. Відпалом в парі Cd кристалів ZnSe в температурному діапазоні $T_a = 700\text{-}1100 \text{ К}$ створено низку зразків з широкою зміною концентрацій Cd. Встановлено, що процес входження Cd в базову підкладку при даних умовах носить дифузійний характер. Експериментальні значення коефіцієнта дифузії D_0 та енергії активації E_a складають $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ та 1,2 еВ відповідно. Аналіз оптичних, фотоелектричних та люмінесцентних властивостей об'єктів досліджень показали, що при $T_a \leq 900 \text{ К}$ кадмій входить в базовий кристал як ізовалентна домішка, а при вищих температурах - утворюється шар твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$. При $T_a \geq 1100 \text{ К}$ відбувається повне заміщення, яке приводить до утворення кубічної модифікації CdSe з шириною забороненої зони $E_g \approx 2 \text{ еВ}$ при 300 К. Визначені технологічні умови отримання омічних та випрямляючих (бар'єр Шоткі та гетероперехід) контактів до досліджуваних шарів.

2. Встановлено, що шарам $\text{ZnSe} < \text{Cd} >$ притаманна електронна провідність, величина якої залежить від температури відпалу і змінюється в межах $0,1\text{-}0,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К. Запропонований емпіричний вираз, який описує експериментальну залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури відпалу. Знайдено енергетичні положення електрично активних донорних центрів, які складають $\sim 0,16$, $\sim 0,24$ і $\sim 0,52 \text{ еВ}$. Експериментально показано, що дрейфова рухливість електронів зменшується від 450 до $70 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при зміні температури виготовлення шарів від 700 до 1100 К. Встановлено, що домінуючим механізмом розсіювання вільних носіїв заряду в досліджуваних зразках є розсіювання на теплових коливаннях ґратки.

3. Експериментально показано, що збільшення температури створення шарів приводить до зміщення низькоенергетичного краю оптичного пропускання та поглинання в сторону менших енергій фотонів. Застосування

методики диференціювання спектрів поглинання дозволило знайти енергетичні положення центрів, які приймають участь в даних процесах. Встановлена природа центрів поглинання та запропонована схема оптичних переходів.

4. Виявлено залежність оптичних та люмінесцентних властивостей шарів CdSe від кристалічної структури базової підкладки. Спектр випромінювання у видимій області спектру при 300 К і, представлений тільки однією вузькою смугою, положення максимуму якої корелює з величиною ширини забороненої зони CdSe кубічної та гексагональної модифікацій. Такі ж значення E_g отримуються з спектрів оптичного поглинання та пропускання.

5. Встановлено, що спектр фотолюмінесценції вихідних кристалів ZnSe визначається типом легуючих домішок та власних дефектів ґратки. В кристалах і-ZnSe домінує червона смуга випромінювання з $\hbar\omega_m \cong 1,85$ еВ, яка зумовлена рекомбінацією на донорно-акцепторних парах. До їх складу входять від'ємні двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{--} та мілкі донорні центри D_{Zn}^+ , які знаходяться у вузлах катіонної підґратки. Виявлено, що легування кристалів ZnSe кадмієм приводить до різкого розгорання зелено-блакитної смуги люмінесценції з $\hbar\omega_m \cong 2,38$ еВ не залежно від параметрів вихідних підкладок. Встановлено, що дана смуга зумовлена рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять V_{Zn}^{--} та позитивні однозарядні вакансії селену V_{Se}^+ . Генерація останніх стимулюється введенням ізовалентної домішки кадмію, а концентрація V_{Se}^+ за зробленими оцінками сумірна з концентрацією введенного Cd. Зростання концентрації V_{Se}^+ підтверджується також більш ніж стократним підсиленням інтенсивності крайової смуги з $\hbar\omega_m \cong 2,68$ еВ, яка зв'язана з переходами на дані центри. Встановлено, що дифузія Cd проходить переважно по нейтральних вакансіях цинку V_{Zn} , на що вказує практично повне гасіння смуги з $\hbar\omega_m \cong 2,32$ еВ, яка зумовлена V_{Zn} . Концентрація V_{Zn}^{--} при цьому змінюється мало, про що свідчить наявність в зразках ZnSe<Cd> червоної смуги самоактивованої люмінесценції. Зміщення максимуму даної смуги та її складових в сторону більших енергій фотонів зумовлена деформацією ґратки, яка викликана ізовалентним легуванням.

6. На базі низькоомних кристалів селеніду цинку з шаром селеніду кадмію виготовлені анізотипні гетеропереходи pCdTe-nCdSe/nZnSe. Електричні та фотоелектричні властивості таких гетероструктур адекватно інтерпретуються в рамках теорії струмів обмежених просторовим зарядом. Енергетичне положення електрично активного акцепторного центра в області кімнатних температур складає біля 0,17 еВ. Даний рівень зумовлений від'ємною однозарядною вакансією кадмію V_{Cd}^- .

7. Створено матеріал та лабораторні зразки діодних структур на його основі, які можуть працювати в жорстких умовах. Температурний коефіцієнт зміни інтенсивності зелено-блакитної смуги в діапазоні 300-480 К не перевищує 0,5 % на градус. Чутливість фотодіодів та монолітних детекторів іонізуючого випромінювання типу "сцинтилятор-фотодіод" досягає 10 А/Вт та $10^{-5} \text{ А} \cdot \text{Р}^{-1} \cdot \text{год}$ відповідно.

Основні результати опубліковані в наступних роботах:

1. Є.Баранюк, М.М.Березовський, Л.І.Воевідко, Л.А.Косяченко, В.П.Махній, В.В.Мельник. *Одержання та властивості фотодетекторів на основі широкозонних сполук A^2B^6* // Збірник доповідей конференції ІЕФ-93. – Ужгород, 1993. – С.87-90.
2. В.П.Махній, В.Е.Баранюк, Л.И.Воевидко, М.М.Березовский. *Исследование возможностей создания монолитных детекторов на базе сцинтилляционных кристаллов A^2B^6* // Международная конференция "Сцинтиллятор - 93". Тез. докл. Харьков, 1993. - т.2. - С.57.
3. М.М.Березовський, В.П.Махній, М.М.Сльотов. *Природа центрів люмінесценції в кристалах селеніду цинку з ізовалентною домішкою кадмію* // First International Conference on Material Science of Chalkogenide and Diamond-Structure Semiconductors. Abstracts booklet. Chernivtsi, 1994. - v.2. - P.163.
4. М.М.Березовський, В.П.Махній, М.М.Сльотов. *Вплив ізовалентної домішки Cd на властивості кристалів ZnSe* // VIII научно-техническая конференция "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов". Тез. докл. Ужгород, 1994. - С.48.
5. Махній В.П., Березовський М.М. *Спосіб легування кристалів селеніду цинку* / Патент №94117479 пр. від 01.11.1994.
6. Березовський М.М., Махній В.П. *Електричні і оптичні властивості шарів ZnSe<Cd>* // Деп. в ДНТБ України 02.06.95, №1415.- 9с.
7. В.П.Махній, В.Е.Баранюк, М.М.Березовський, Я.М.Барасюк. *Проблеми створення сонячних елементів з гетеропереходами на основі II-VI сполук* // Наукова конференція викладачів, співробітників та студентів, присвячена 120-річчю заснування Чернівецького університету. Матер. конф. Чернівці, 1995. - т.2. - С.39.
8. М.М.Березовский, В.Р.Махний, М.М.Слютов, В.М.Собисчанский. *Obtainance and properties of p-type ZnSe crystals* // International School-

Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors. Abstracts booklet. Chernivtsi, 1995.- P.50.

9. М.М.Березовский, О.В.Махний. *The influence of lattice structure on the physical properties of CdSe layers* // International School-Conference on Physical Problems in Material Science of Semiconductors. Abstracts booklet. Chernivtsi, 1995.- P.257.
10. В.Е.Баранюк, М.М.Березовский, В.П.Махний, М.М.Слетов. *Свойства тонких слоев широкозонных II-VI соединений, полученных методом реакций твердофазного замещения* // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. Тез. доп. Івано-Франківськ, 1995.- т.1.- С.46.
11. Березовский М.М., Махний Р.П. *Свойства монокристаллических слоев ZnSe<Cd>* // Неорг. матер.- 1995.- т.31, № 10. - С.1299-1301.
12. Березовский М.М., Махний В.П., Слетов М.М. *Влияние изовалентной примеси Cd на фотолюминесценцию кристаллов ZnSe* // ЖПС.- 1995.- т.62, №6.- С.109-113.
13. Березовский М.М., Махний Е.В. *Свойства слоев CdSe, выращенных на подложках кубической и гексагональной модификаций* // ФТТ.- 1996.- т.38, №2.- С.646-648.
14. Victor P. Makhnii, Mykhailo M. Berезovskii. *Photoelectric Properties of Anisotype Heterojunctions Based on Wide-Gap II-VI Compounds* // Phys. Stat. Sol. (a).- 1996.- v.156, №2.- P.P.387-395.

Ключові слова: ізовалентна домішка, селенід цинку, легування, дефекти, кристалічна структура, концентрація, рухливість, спектри, люмінесценція, гетероперехід.

Березовский М.М. Влияние изovalентной примеси кадмия на физические свойства кристаллов селенида цинка. (Рукопись).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков; Черновицкий государственный университет им. Ю.Федьковича, Черновцы, 1996.

Защищаются результаты исследований физических свойств кристаллов селенида цинка легированных изovalентной примесью кадмия. Установлено, что процесс вхождения атомов Cd в решетку базового кристалла носит диффузионный характер, определены параметры диффузии. Доказано, что при температурах отжига $T_{отж}$ меньше 900 К кадмий выступает в роли изovalентной примеси, а при больших - образует твердые растворы замещения вплоть до образования CdSe кубической модификации при $T_{отж} \cong 1100$ К. Определены параметры электрически активных центров, концентрация свободных электронов и установлены механизмы рассеяния носителей заряда. Показано, что отжиг кристаллов ZnSe в парах Cd приводит к появлению зелено-голубой ($\hbar\omega_m \cong 2,4$ eV) и существенному усилению краевой ($\hbar\omega_m \cong 2,68$ eV) полос излучения. Установлено, что их максимальная интенсивность достигается при $T_{отж} \cong 873$ К. Определены параметры центров и механизмы излучательной рекомбинации. Обсуждаются вопросы температурной и радиационной стойкости исследуемых кристаллов ZnSe<Cd>. На их основе созданы лабораторные образцы высокочувствительных детекторов с гетеропереходом для оптического и рентгеновского диапазонов спектра.

M.M.Berezovskyi. The influence of Isovalent Cadmium impurity on physical properties of Zinc Selenide crystals. (Manuscript).

Thesis on search of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences on a speciality 01.04.10 - Physics of Semiconductors and Dielectrics; Yu. Fed'kovych Chernivtsi State University, Chernivtsi, 1996.

The results of the investigation of the physical properties of zinc selenide crystals implanted by isovalent cadmium impurity are defended. It has been stated, that the process of entering of Cd atoms into the lattice of basic crystal has diffusion have been determined. It has been proved, that at the annealing temperatures T_{an} less than 900 K cadmium behaves like isovalent impurity, and at the higher temperatures cadmium creates solid solutions of replacement up to the appering of CdSe cubic modification at $T_{an} \cong 1100$ K. The parameters of electrically active centers, the concentration of free electrons have been defined and the mechanisms of dispersion of charge carriers have been stated. It has been shown, that the

annealing of ZnSe crystals in Cd vapour leads to the appearing of green-blue ($\hbar\omega_m \cong 2,4$ eB) strip and to the considerable strengthening of the edge strip of radiation. It has been stated, that their maximal intensity is achieved at $T_{an} \cong 873$ K. The parameters of centers and the mechanisms of radiative recombination have been determined. The problems of temperature and radiation stability of ZnSe<Cd> crystals under investigation are discussed. The laboratory samples of highly sensitive detectors with heterojunctions for optical and Röntgen spectrum diapasones have been created on their bases.

de Bejny

139004

Підписано до друку 23.09.96.
Формат 60х84/16. Папір друкарський.
Друк офсетний. Ум.друк.арк. 1,1.
Обл.-вид.арк. 1,1. Тираж 100 прим.
Зам. 274.

Друкарня видавництва "Рута" Чернівецького держуніверситету
274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

AB 35.681