

БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

РОГОЗІН Ігор Вікторович

СТРУКТУРА ТА ІНЖЕКЦІОНА ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ  
ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ  $ZnO-ZnSe$ , ОДЕРЖАНОГО МЕТОДОМ  
РАДИКАЛО-ПРОМЕНЕВОЇ ГЕТЕРУЮЧОЇ ЕПТАКСІЇ

01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Бердянськ — 1996

34.226  
ДВ 35.542  
Робота виконана на кафедрі фізики Бердянського державного педагогічного інституту ім. П. Д. Осипенко.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук,  
професор Котляревський М. Б.  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент Леонович Б. Н.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор Стиров В. В.  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент Яновський О. С.

Головна організація: Донецький державний університет

Захист дисертації відбудеться «28» листопада 1996 р.  
о 15 год. 00 хвил. на засіданні Спеціалізованої вченої Ради  
К 08.04.01 при Запорізькому державному університеті, за адресою:  
330600, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 66.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Запорізького державного університета.

Автореферат розіслано «28» листопада 1996 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої Ради К 08.04.01

кандидат фізико-математичних наук

ШВЕЦЬ Ю. О.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00739719 (-)

AB - 35.943

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Унікальність властивостей напівпровідникових сполук групи  $A^2B^6$  — широка заборонена зона, високий квантовий вихід фотолюмінесценції, велика величина константи електро-механічного зв'язку — обумовлюють інтенсивні дослідження можливості їх застосування у оптоелектроніці, акустоелектроніці, лазерній техніці. Хороша випромінювальна здатність обумовлена великою імовірністю випромінювальної рекомбінації за наявності прямих міжзонних переходів, висока фоточутливість забезпечують перспективність застосування цих сполук для створення джерел та приймачів світла, здібних працювати у всьому видимому діапазоні довжини хвиль. Однак сполуки групи  $A^2B^6$  з шириною забороненої зони більш ніж 2,5 eV мають монополярну, а саме електронну провідність, а для створення основних елементів оптоелектроніки — ефективних світло- та фотодіодів потрібні p-n переходи.

Все вище зазначене відноситься й до селеніду цинка, ширина забороненої зони якого 2,7 eV при 300 K, що дозволяє отримувати на його основі джерела світла з блакитно-голубим випромінюванням. Проблема отримання випромінюючих структур тісно зв'язана з отриманням p-n переходів та МДН-структур маючих ефективну селекцію люмінесценцію.

Розв'язання проблеми отримання випромінюючих p-n переходів на основі  $A^2B^3$  залежить від розробки надійних засобів керування складом власних точкових дефектів, які в основному й визначають люмінесцентні та електрофізичні властивості цих матеріалів, у тому числі тип провідності, та час життя носіїв. Лише в останні роки розроблені фізико-хімічні основи керування складом власних точко-

вих дефектів у сполуках  $A^2B^5$ . Одним із засобів зміни складу власних дефектів для збільшення надстихеометрії по металоїду, є відпал у активованому парі металоїдного компоненту (радикало-променева гетеруюча епітаксія). Така активація призводить до різкого (на кілька порядків) збільшення у парі халькогена концентрації дисоційованих до нейтральних атомів молекул халькогена. Ці нейтральні атоми (радикали) мають високу хімічну активність та адсорбційну здатність до поверхні кристалу на відміну від молекул. Це різко змінює умови адсорбційно-десорбційно-кристалізаційної рівноваги на поверхні кристалу і дає можливість отримувати кристали зі складом дефектів контролюючим у широкому діапазоні.

Для отримання інжекційних джерел світла можуть бути використані також МДН-структури. Особливе місце у збудженні електролюмінесценції у цьому випадку мають процеси пов'язані з тунелюванням носіїв струму крізь шар ізолятора. Тонкий шар ізолятора (як правило окислу) відокремлюючий металевий електрод від напівпровідника, може забезпечити тунелювання електронів у напівпровідник або з нього (в останньому випадку має місце інжекція дірок). Отримані таким чином неосновні носії можуть випромінювально прорекомбінувати з основними як безпосередньо, так і через центри випромінювальної рекомбінації. Ефективність роботи таких МДН-структур, а також гетероструктур з р-п переходами в першу чергу визначається станом межі розподілу структур.

**Мета роботи:** отримання випромінюючих структур  $ZnO-ZnSe$  методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії. Комплексне дослідження поверхні, стану межі розподілу структур, а також дослідження їх оптичних та електричних властивостей.

**Наукова новизна роботи полягає у наступному:**

1. Вперше систематично вивчено вплив параметрів радикало-променевої гетеруючої епітаксії (температура підкладки, час відпалу, концентрація атомарного кисню) на структуру отриманих шарів окису цинку. Визначені умови отримання монокристалічних та текстурованих шарів окису цинку.

2. Вперше методами оже-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), вторинно-іонної мас-спектроскопії (ВІМС) досліджено процес окислення поверхні селеніду цинку у широкому інтервалі температур. Установлено, що продуктами окислення поверхні  $ZnSe$  у інтервалі температур  $250-350^{\circ}C$  є фази  $ZnO$ ,  $ZnSeO_4$ ,  $SeO_2$ . При температурах більш ніж  $400^{\circ}C$  присутня тільки фаза  $ZnO$ .

3. Вперше експериментально показано (за даними оже-спектроскопії, РФЕС, ВІМС), що при рості шарів окису цинку на підкладці селеніда цинку конкурують два механізми росту епітаксціальний та дифузійний.

4. Запропонована методика керування механізмами росту шарів окису цинку. Показано, що попередня імплантація підкладки селеніда цинку іонами цинку та аргону дозволяє значно знизити дифузю кисню у об'єм підкладки  $ZnSe$ , при цьому нарощування шарів окису цинку відбувається за епітаксціальним механізмом.

5. Розроблена методика отримання інжекційних електролюмінесуючих структур на основі низькоомного селеніда цинку методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії.

6. Досліджено електрофізичні та випромінювальні властивості структур, отриманих за різних умов синтезу. Визначені умови отримання МДН — структур, гетеро- та гомо- р-п переходів.

**Практична цінність** роботи полягає в тім, що експериментально підтверджена правильність запропонованої моделі гетерофазної епітаксії. Розроблені науковообґрунтовані технологічні режими одержання випромінюючих структур на основі селеніда цинку, методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії

**Основні положення, що виносяться на захист:**

1. Для гетерофазної системи  $ZnO-ZnSe$  запропонована модель дефеоутворення, яка враховує дифузію адсорбованої компоненти металоїду (кисню) в об'єм селеніда цинку.

2. Результати дослідження оксидування поверхні селеніда цинку і межі розділу структур дозволили експериментально підтвердити правильність запропонованої моделі гетерофазної епітаксії. Експериментально підтверджено існування двох механізмів росту — дифузійного і епітаксіального.

3. Спосіб керування співвідношенням швидкостей дифузійного і епітаксіального росту шарів окису цинку. Показано, що попередня імплантація підкладки селеніда цинку іонами цинку і аргону з наступним відпадом в атмосфері атомарного кисню призводить до епітаксіального нарощування шарів окису цинку.

4. Технологія одержання електролюмінесцируючих гетеро- і гомо-р-п переходів на базі низькоомного селеніда цинку методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії та МДН- структур з плівкою окису цинку в якості діелектричного шару.

5. Результати дослідження р-п переходів і МДН- структур на основі селеніда цинку дозволили зробити висновок про інжекційний механізм збудження електролюмінесценції.

**Апробація роботи.** Результати дисертаційної роботи доповідались на конференціях і нарадах:

1. III Всесоюзній конференції «Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників», Чернівці, 1991.

2. II Всесоюзній конференції «Фізичні основи надійності і деградації напівпровідникових приладів», Кишинів, 1991.

3. Координаційній Раді АН СРСР «Люмінесценція і її використання в народному господарстві» (секція: фізичні проблеми оптоелектроніки), Бердянськ, 1992.

4. I Одеському міжнародному семінарі «Комп'ютерне моделювання електронних і атомних процесів у твердих тілах», Одеса, 1992.

5. VII Всесоюзній — I Міжнародній нараді «Фізика, Хімія і Технологія Люмінофорів», Ставрополь, 1992

6. Міжнародній конференції «THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE OF CHALCOGENIDE AND DIAMOND-STRUCTURE SEMICONDUCTORS», CHERNIVTSI, 1994.

7. Міжнародній школі-конференції «INTERNATIONAL SCHOOL-CONFERENCE ON PHYSICAL PROBLEMS IN MATERIAL SCIENCE OF SEMICONDUCTORS», CHERNIVTSI, 1995.

8. Міжнародній конференції «INTRNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION EFFECTS ON SEMICONDUCTOR MATERIALS, DETECTORS AND DEVICES», FIRENZE, ITALY, 1996.

9. Міжнародній конференції «INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCECE AND OPTICAL SPECTROSCOPY OF CONDENCED MATTER», PRAGUE, CZECH REPUBLIC, 199

## **СТРУКТУРА І ОБ'ЄМ РОБОТИ**

Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, висновків і списку цитованої літератури із 188 найменувань. Загальний об'єм роботи склав 168 сторінок машинописного тексту, 3 таблиці, 50 малюнків.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформуована її мета і завдання. Наведені основні результати і положення, які виносяться на захист.

Перша глава є обзором опублікованих даних з структури і енергетичного положення власних дефектів селеніда цинка і окису цинка, і їх впливу на люмінесцентні і електричні властивості. Обговорюється використання термодинамічного і кінетичного підходів до аналізу складу і концентрації власних дефектів в бінарних напівпровідниках  $A^2B^6$ . Розглянуті термодинамічні фактори, які визначають тенденцію цих з'єднань до монополярної (електронної) провідності, із термодинамічного і кінетичного аналізів виходить, що для отримання діркової провідності в  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnO$  термообробку необхідно проводити в парі металоїда з підвищеною (в порівнянні з рівноваговою) концентрацією атомарної компоненти, при температурі нижче так званої критичної. Обговорюються дані з електролюмінесценції інжекційних структур на основі селеніда цинку і окису цинку. Розглянуті основні методи одержання випромінюючих структур на основі АВ, обговорюються труднощі і можливі шляхи вирішення, пов'язані з одержанням випромінюючих структур.

У другій главі розглянута модель дефектоутворення для гетерофазної системи  $ZnO-ZnSe$ . Запропонована система кінетичних рівнянь, яка описує процеси дефектоутворення.

Модель нарощування шарів  $ZnO$  може бути представлена слідуєчим чином. Компонент В (металоїд—кисень) надходить із газової фази, а метал А (цинк) із об'єму базового кристалу. Природно припустити, що у випадку початкового надлишку компоненту А в базовому кристалі при такій добудові в першу чергу з об'єму вихо-

дить міжвузловий компонент  $A_1$  ( $Zn$ ). У випадку стехіометричного кристалу, а також з надлишком металюїда, із об'єму виходять для добудови поверхні атоми металу, які нормально займають місця у кристалічних вузлах, залишаючи вакансійні дефекти —  $VZn$ , які володіють акцепторними властивостями. Тому підкладка набирає власно-дефектну провідність. Так як наростання шарів йде на кристалічній матриці, то цей процес нагадує епітаксіальний, відрізняючись від нього тим, що другий компонент надходить із об'єму самої матриці. Через те процес було названо квазіепітаксія, а технологія — радикало-променева гетеруюча епітаксія.

Запропонована модель дефектоутворення для гетерофазної системи  $ZnO-ZnSe$  дозволила змоделювати ті режими квазіепітаксії, при яких утворюються різкі чи плавні гетеропереходи, а також концентраційні співвідношення власних дефектів в цих структурах.

Спосіб отримання шарів  $ZnO$  на підкладці  $ZnSe$  заснований на відпаді останнього в потоці атомарного кисню. Потік атомарного кисню мінявся в межах  $10^{14}-10^{19}$   $cm^{-2}C^{-1}$ . Температура відпаду змінювалась в межах  $300-800^{\circ}C$ . Товщина отримуваних шарів складала  $0,01-10$  мкм. Для отримання атомарного кисню використовували ВЧ-осряд.

Аналіз спектрів фотолюмінесценції шарів  $ZnO$   $n$  — типу, отриманих на базі кристалів  $ZnSe$  показав, що екситонна люмінесценція представлена характерними полосами низькотемпературного ( $T=77K$ ) ультрафіолетового свічіння  $ZnO$ , обумовленого аннігіляцією вільного  $A$ -екситону ( $\lambda=367,8$  нм), зв'язаного ( $\lambda=369,0-369,5$  нм) і фононними повтореннями вільного  $A$ -екситону з максимумами при  $374,7$ ;  $383,4$ ;  $392,0$  нм. В спектрах фотолюмінесценції шарів  $ZnO$   $p$  — типу провідності спостерігається інтенсивна фіолетова смуга з  $\lambda_{max} = 400$  нм, за яку відповідальний однократно позитивно за-

ряджений асоціат ( $V-Zn-V^{2+}O$ ). Така пропозиція обумовлена тим, що при збагаченні  $ZnO$  киснем скорочується концентрація його вакансій і підтримування електронейтральності відбувається за рахунок перезарядження частини цих вакансій до двохранядного стану.

Спостерігаємі зміни спектра фотолюмінесценції оброблених кристалів  $ZnSe$  (поява «зеленої смуги» 525 нм) обумовлені зміною складу і структури власних дефектів самого базового кристала  $ZnSe$ .

**Третя глава** присвячена дослідженню поверхні і межі розподілу отримуваних структур. Практично всі експерименти по дослідженню структури стримуваних плівок  $ZnO$  були виконані на структурах з товщиною плівки  $ZnO$  2—5 мкм. Структура отриманих плівок досліджувалась з допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-100, в режимах мікродифракції і на просвіт. Точне визначення параметрів ґрати здійснювалось на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з використанням  $Cu$ - випромінюючого ліній.

За даними електронної мікроскопії плівки  $ZnO$ , одержані в інтервалі температур 350—700°C зі швидкістю росту 0,1—2 мкм/год, характеризуються наявністю монокристалічної структури. На основі дифрактометричних досліджень зроблений висновок, що на підкладці базового кристала з орієнтацією (110), описаним вище методом одержані монокристалічні шари  $ZnO$  з гексоганальною структурою, базисна площина якої співпадає з щільно упакованою площиною підкладки.

Розрахунок параметра кристалічної решітки плівки  $ZnO$  дає значення 5,2047 Å, що добре узгоджується з відомою величиною пара-

метра С гексагональної решітки ZnO. Збіг параметра решітки з її рівновагомим значенням говорить про відсутність мікронапруг в плівці.

Плівки ZnO з текстурою зародження (0001) були отримані при швидкості росту 4—5 мкм/год. Електронोगрами плівок ZnO полягають із переривчастих дуг і точкових рефлексів. Рентгеноструктурний аналіз свідчить про наявність аксіальної структури з вісью С перпендикулярною площині підкладки і розсіюванням осі текстури  $\theta$  не більше 2—3°.

Підвищення швидкості росту до 6 мкм/год і температури підкладки до 800—900°C призводить до росту непрозорих шарів ZnO. Електронोगрами плівок показують відсутність переважної орієнтації, шари ZnO мають полікристалічну структуру. Вочевидь, що підвищення швидкості росту викликає погіршення структури плівок. Із зменшенням швидкості росту процес формування шарів ZnO стає більш рівноважним. Адаптоми встигають влаштуватися в решітку до утворення слідувачого шару, що призводить до підвищення якості структури. Швидкість росту контролюється температурою підкладки і потоком кисню.

Фазовий і домішковий склад шарів ZnO, а також ступінь стехіометрії досліджували за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра PHI-5500 ESCA SYSTEM. Лінії спектрів збуджувались рентгенівським випромінюванням Al-K $\alpha$  з енергією квантів 1486,6 еВ. Спектри калібрували по абсолютних значеннях енергії зв'язку 1s лінії вуглецю ( $E_{1s}^C=284,6$  еВ). Для очистки поверхні і визначення концентрації елементів в залежності від глибини, зразок травили іонами Ar з енергією 3 кеВ. Досліджували спектри остовних електронів C $_{1s}$ , O $_{1s}$ , Zn $_{2p_{3/2}}$ , Se $_{3d_{5/2}}$ .

Елементний склад шарів  $ZnO$ , одержаних при температурі відпалу  $300^{\circ}C$  представлений слідуючим чином:  $Zn_{2p}$  — 46%,  $O_{1s}$  — 36% і  $Se_{2p}$  — 18%. Такий розподіл елементів вказує на присутність декількох фаз. В спектрі  $2p$  — електронів  $Zn$  знятих з високим роздільним спостерігається інтенсивна лінія з енергією зв'язку  $1021,75$  eV і «плече» із сторони більших енергій зв'язку з енергією  $1022,9$  eV. Лінія з  $E_{зв} = 1021,75$  eV відповідає фазі  $ZnO$ . Аналіз лінії з  $E_{зв} = 165,0$  eV дозволяє зробити висновок про існування фази  $SeO_2$ . Лінія з  $E_{зв} = 1022,9$  eV зв'язана з фазою  $ZnSeO_4$ .

Підвищення температури росту до  $330^{\circ}C$  призводить до зменшення інтенсивності ліній з  $E_{зв} = 165,0$  eV і  $E_{зв} = 1022,9$  eV. Одночасно з цим зростає лінія з енергією зв'язку  $1021,75$  eV, пов'язана з фазою  $ZnO$ . З підвищенням температури відпалу інтенсивність лінії  $1022,9$  eV поступово падає і при  $400^{\circ}C$  зникає. При температурі відпалу  $350^{\circ}C$  лінія з енергією зв'язку  $165,0$  eV зникає, це говорить про те, що фаза  $SeO_2$  при даній температурі відпалу десорбує з поверхні в газову фазу. При температурах відпалу  $400^{\circ}C$  і вище в спектрах спостерігаються лінії  $Zn_{2p_{3/2}}$  —  $E_{зв} = 1021,75$  eV і  $O_{1s}$  —  $E_{зв} = 530,4$  eV. В інтервалі температур  $400-800^{\circ}C$  елементний склад шарів  $ZnO$  характеризується приблизно рівним співвідношенням цинку і кисню.

Стан межі розділу плівка — підкладка досліджено на оже-спектрометрі PHI-660 SAM та іонному профілометрі PHI-6600 SIMS. Ступінь взаємодифузії компонент плівки і підкладки оцінювалась за концентраційними профілями  $Zn$ ,  $Se$  і  $O$  за глибиною структури.

Встановлено, що з підвищенням температури відпалу спостері-

Всі

гається уширення перехідного шару. Збільшення часу відпалу також призводить до збільшення перехідного шару. Видно існування дифузійних хвостів, межа розподілу розмита. При товщині шару  $ZnO$  в 6 мкм ширина перехідного шару складає біля 1 мкм. Варіювання часом відпалу і температурою підкладки дозволяє сформувати досить різкі переходи.

Велика ширина перехідного шару свідчить про те, що ріст шарів  $ZnO$  йде по обох механізмах — епітаксіальному і дифузійному. На початкових етапах переважає епітаксіальний механізм росту. Це обумовлено тим, що на перших стадіях росту шари  $ZnO$  формуються за рахунок міжузлового цинку  $Zn_i$ , а в подальшому формуванні приймають участь атоми цинку, які нормально займали місце в вузлах кристалічної решітки, залишаючи вакансійні дефекти  $V_{Zn}$ . Із збільшенням товщини шару  $ZnO$  дифузія цинку із об'єму підкладки, знижується і ріст шарів  $ZnO$  проходить за механізмом заміщення  $Se$  на  $O$ .

Таким чином, проведені дослідження підтверджують існування двох механізмів росту — квазіепітаксіального і дифузійного. В останньому випадку швидкість дифузії кисню крізь решітку кристалу більше, ніж швидкість дифузії цинку на поверхню. Дифузійний механізм через ряд причин небажаний, так як не дозволяє реалізувати головну перевагу методу радикалс-променевої гетеруючої епітаксії, а саме: керування власно-дефектною дірковою провідністю, яка забезпечується власними дефектами акцепторного типу — вакансіями цинку. Підбором оптимальних умов росту (температура підкладки, концентрація атомарного кисню, час відпалу) одержуються структури з заданими властивостями.

Для керування співвідношенням швидкостей росту шарів  $ZnO$  за епітаксіальним і дифузійним механізмами запропонована методика

попередньої іонної імплантації підкладки ZnSe іонами цинку і аргону для розпушення решітки. Зразки імплантувались при кімнатній температурі. Енергія імплантованих іонів при імплантації Zn складала 80—100 кеВ, при імплантації Ag відповідно 300 кеВ. Доза варіювалась у межах  $10^{14}$ — $10^{17}$ см<sup>-2</sup>.

У структурі спостерігаються різкі перехідні шари (менше 300 А), в порівнянні зі структурами, отриманими при аналогічних умовах на підкладках ZnSe не імплантованих цинком чи аргонем. Формування різкої межі розділу пов'язано з ефектом радіаційно-стимульованої дифузії цинку із розпушеного бомбардуєчими іонами поверхового шару ZnSe. Це сприяє тому, що швидкість дифузії Zn на поверхню значно перевищує швидкість дифузії кисню в об'ємі підкладки, і ріст шарів ZnO проходить за квазіепітаксціальним механізмом.

**В четвертій главі** запропоновані результати досліджень випромінюючих та електрофізичних властивостей структур на основі селеніда цинку, отриманих методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії.

Спектри електролюмінесценції структур ZnO—ZnSe, одержаних при Твідп. = 350—400°C і потоці атомарного кисню  $10^{14}$ — $10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> ідентичні спектрам фотолюмінесценції вихідних низькоомних кристалів ZnSe. При кімнатній температурі представлений інтенсивною блакитною смугою  $\lambda_{\text{max}} = 462$  нм і широкою оранжевою смугою  $\lambda_{\text{max}} = 620$  нм. Люкс-амперна характеристика смуг добре апроксимується виразом  $B \sim I^{\alpha}$ . Значення  $\alpha$  для блакитної і оранжевої смуг дорівнюють відповідно 2 і 1,4.

На основі аналізу ВАХ і С-V характеристик встановлено, що ці структури є МДН-структурами з тунельно-інжекційним механізмом струмопроходження і збудження електролюмінесценції.

В спектрі електролюмінесценції структур II типу (Твідп. = 500—550°C, потік атомарного кисню  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) при прямому змищенні спостерігається смуга в області 462 нм і більш довгохвильове випромінювання в області 580 нм. Інтенсивність синьої смуги від струму пропорційна, I<sup>2</sup>, а жовто-оранжева I<sup>1</sup>.<sup>4</sup> Підвищення рівня збудження призводить до зростання коефіцієнта К до 2,2—2,4. Збільшення коефіцієнта К говорить про те, що інжекція в область рекомбінації утруднена. Це може відбуватися із-за присутності скомпенсованої області, тобто високоомного і-го шару.

Якщо врахувати, що формування шару ZnO проходить у відповідності з квазіепітаксійним механізмом, тобто обумовлено екстракцією Zn із поверхневої області кристалу ZnSe, то виникнення і-го шару стає цілком поясненим. Виходячи із уявлень про кінетику процесу, стає ясно, що при екстракції Zn із селеніда цинку конкурують два процеси. Перший — це екстракція цинку із приповерхових шарів, що призводить до відхилення від стехіометрії складу цих шарів в сторону надлишку металюїда і як наслідок до перекомпенсації матеріалу із електронного в дірковий. Другий — це дифузія цинку із об'єму кристала, яка виникає з появою градієнта концентрації цинку між об'ємом і поверхнею кристала. Це перешкоджає формуванню низькоомного р-шару і сприяє формуванню скомпенсованого і-го шару.

ВАХ структур описується рівнянням, характерним для гетеропереходів з досконалою межею розділу. Значення коефіцієнта  $\eta$  змінюється в межах 1,7—2. Таке значення коефіцієнта  $\eta$  свідчить про рекомбінацію носіїв в зоні просторового заряду. Вольт-емкісна характеристика знята в координатах  $1/C^2=f$  (Vобр) є прямолінійною. Лінійна залежність свідчить про те, що сформований різкий р-п

перехід з постійним градієнтом концентрації центрів, утворюючих просторовий заряд. Екстраполяція отриманої залежності до перетину з віссю абсцис дає значення висоти бар'єру в 2,1—2,3 В. Однак у деяких зразків спостерігається відхилення прямолінійної залежності. При цьому екстра-польовані значення прямої напруги, відповідне  $C^{-2} = 0$ , виявляється більше  $E_g$ , що можна пояснити наявністю високоомного і-го шару. Судячи по-всьому, в структурах існує подвійний бар'єр: на межі p-ZnO-i-ZnSe та i-ZnSe-n-ZnSe.

Спектр електролюмінесценції структур, одержаних при  $T_{відп} = 600—650^\circ$  і потоці атомарного кисню  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> істотним образом відрізняється від двох попередніх структур. В спектрі при 300 К присутні «блакитна» смуга з  $\lambda_{max} = 467$  нм та «зелена» з  $\lambda_{max} = 525$  нм і слабка жовто-оранжева при 615 нм.

Поява нехарактерної для ZnSe «зеленої» смуги 525 нм обумовлена появою шарів р-типу провідності в ZnSe, а природа центру відповідального за неї ідентифікована як комплексний центр, у склад якого входить вакансія цинку ( $V_{Zn}$ ).

Люкс-амперна характеристика смуг електролюмінесценції описується виразом  $V \sim I^k$ , де  $k$  дорівнює 1,5 та 1,6 для «блакитної» і «зеленої» смуг відповідно. Зниження показника ступеня  $k$  в порівнянні з попередньою структурою свідчить про зменшення і-го шару і про покращення інжекції носіїв в зону рекомбінації.

При напрузі прямого зміщення  $< 2,5$  В в ВАХ структур є прямолінійна ділянка. В цій зоні пряма вітка ВАХ описується формулою Саа-Шоклі-Нойса:  $I = I_s \exp(eV/nKT)$ , де  $n$  виявляється близьким до 2. Останнє свідчить про визначальну роль рекомбінаційної складової струму, протікаючого через структуру. Із ВАХ видно, що

відхилення залежності від експоненціальної починається при напрузі  $\sim 2,5$  В, що свідчить про те, що при цих напругах практично відбувається зняття бар'єру. Таким чином, можна зробити висновок, що висота бар'єру в структурі не менш ніж 2 В. Зважаючи на значення висоти бар'єра можна припустити, що в структурі існує р-п перехід, який лежить у області селеніда цинку.

Залежність ємкості від напруги зворотнього зміщення, побудована в координатах  $1/C^2=f$  (Взвор.) лінійна. Той факт, що в цих координатах одержана лінійна залежність, свідчить про те, що має місце плавний р-п перехід з постійним градієнтом концентрації центрів, формуючих просторовий заряд. Висота бар'єру визначена із C-V характеристик, складає  $\sim 2,5$  В.

Таким чином, на основі випромінювальних і електрофізичних властивостей структур показано, що в результаті відпаду низькоомних кристалів ZnSe в атмосфері атомарного кисню, сформований р-п перехід лежачий в області селеніда цинку. Основним механізмом струмопроходження в таких структурах, є подвійна інжекція носіїв в і-область структури, яка описується в рамках моделі Саа-Шоклі-Нойса. Поверховий шар окису цинку р-типу провідності, виконує роль інжекційного контакту до шару ZnSe р-типу провідності, а також служить «вікном» для виводу випромінювання.

**В закінченні** приводиться загальний аналіз основних результатів дисертаційної роботи.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше методами ожс-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), вторинно-іонної мас-спектроскопії (ВІМС) досліджені процеси, які відбуваються на поверхні ZnSe при відпаді в потоці атомарного кисню, в широкому інтервалі температур. Виявлено, що в інтервалі температур 250—350°C продуктами оксидування поверхні ZnSe є ZnO, ZnSeO<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub>. При температурах більше 400°C спостерігається тільки фаза ZnO.

2. Встановлено, що при швидкості росту 0,1—2 мкм/год, при температурі підкладки ZnSe 400—650°C і потоці атомарного кисню  $10^{14}$ — $10^{19}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> формуються монокристалічні шари ZnO. При швидкості росту 4—5 мкм/год отримані шари ZnO, які характеризуються наявністю аксіальної текстури з віссю С перпендикулярною площині підкладки.

3. Вперше експериментально підтверджено (за даними ожс-спектроскопії, РФЕС і ВІМС), що при рості шарів ZnO на підкладці ZnSe конкурують два механізми росту шарів ZnO — дифузійний та квазіепітаксіальний.

4. Запропонована методика керування механізмами росту шарів ZnO і регулюванням товщини перехідного шару. Показано, що попередня іонна імплантація підкладки ZnSe іонами цинку та аргона, дозволяє подавити дифузійний механізм росту шарів ZnO. На підкладках ZnSe попередньо імплантованих іонами Zn<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> одержані структури ZnO—ZnSe з шириною перехідного шару менше 300 Å.

5. Встановлено, що при термообробці низькоомного селеніда цинку в межах 0,25 — 1 години при Твідп. — 350—400°C і потоці ато-

марного кисню  $10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  формуються МДН-структури з тунельно-інжекційним механізмом струмопроходження і збудження електролюмінесценції.

6. При  $T_{\text{відп.}} = 500-550^\circ\text{C}$  і потоці атомарного кисню  $10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  одержаний гетеро-р-п перехід. Висота потенційного бар'єру в структурі 2,3 В. ВАХ описується рівнянням, характерним для гетеропереходів, описуваних в рамках моделі Андерсона. Значення коефіцієнта  $n$  змінюється в межах 1,7—2, що свідчить про рекомбінацію носіїв в області просторового заряду.

7. Розроблена методика одержання електролюмінескуючих р-п переходів на основі низькоомного селеніда цинку, методом радикалопроменевої гетеруючої епітаксії. Встановлено, що при обробці в межах 0,5—1 години низькоомного селеніда цинку в атмосфері атомарного кисню при  $T_{\text{відп.}} = 600-650^\circ\text{C}$  і потоці атомарного кисню  $10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  і вище, формується р-п перехід, лежачий в області селеніда цинку з висотою потенціального бар'єру  $\sim 2,5$  В, механізм струмопроходження якого описується моделлю Саа-Шоклі-Нойса.

### **ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:**

1. Котляревский М. Б., Rogozin И. В., Кидалов В. В. (Радиационные дефекты в имплантированных монокристаллах ZnSe при отжиге в потоке радикалов кислорода // Тез. II Всесоюзной конференции «Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов», Кишинев, 1991, с. 31.

2. Котляревский М. Б., Белошанка В. Я., Кидалов В. В., Rogozin И. В. (Использование ионного легирования для управления соотношением скоростей диффузионного и гетероэпитаксиального роста

пленок ZnO на ZnSe // Тез. III Всесоюзной конференции по материаловедению халькогенидных полупроводников, Черновцы, 1991, с. 157.

3. Георгобиани А. А., Белошапка В. Я., Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Рогозин И. В. / Управление соотношением скоростей диффузионного и гетероэпитаксиального механизмов роста плёнок ZnO на ZnSe методом ионного легирования // Краткие сообщения по физике, 1992, № 1—2, с. 59—61.

4. Котляревский М. Б., Белошапка В. Я., Рогозин И. В., Кидалов В. В., Георгобиани А. А. / Соотношение скоростей диффузионного и гетероэпитаксиального механизмов роста плёнок ZnO на ZnSe и ZnS на ZnSe при радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии // Неорганические материалы, т. 28, № 12, 1992, с. 2288—2293.

5. Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Рогозин И. В. / Редкоземельные элементы как люминесцентные зонды механизмов дефектообразования при квазиэпитаксии // Тез. I-Одесского международного семинара «Компьютерное моделирование электронных и атомных процессов в твёрдых телах», Одесса, 1992, с. 7.

6. Георгобиани А. А., Кидалов В. В., Рогозин И. В. / Люминесцентные свойства структур ZnSe—ZnSe полученных методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии, с добавками редкоземельных элементов // Тез. VII — Всесоюзного — I-Международного совещания «Физика, Химия и Технология Люминофоров», Ставрополь, 1992, с. 33.

7. Белошапка В. Я., Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Рогозин И. В. / Радикало-лучевая гетерирующая эпитаксия как метод получения световодных и светодиодных структур ZnO—ZnSe // Тез. VII — Всесоюзного — I-Международного совещания «Физика, Химия и Технология Люминофоров», Ставрополь, 1992, с. 362.

8. Георгобiani А. Н., Котляревский М. Б., Кидалов В. В., Георгобiani А. А., Рогозин И. В. / Исследование механизма роста пленок ZnO и ZnSe полученных методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии на подложках ZnS и ZnSe // Неорганические материалы, Т. 28, № 10, 1993, с. 1399—1403.

9. Георгобiani А. Н., Рогозин И. В., Кидалов В. В. (Получение структур ZnO — ZnSe методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии // Тез. Международной конференции «The First international Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond-Structure Semiconductors». Chernivtsi. 1994. p. 24.

10. Георгобiani А. Н., Котляревский М. Б., Рогозин И. В., Кидалов В. В. / Структуры ZnO — ZnSe полученные методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии // Тез. Международной школы-конференции «International School-Conference on Physical Problems Semiconductors». Chernivtsi. 1995. p. 28.

11. Георгобiani А. Н., Котляревский М. Б., Рогозин И. В., Леленз Л. С. / Влияние собственных дефектов на экситонные спектры структур ZnO—ZnO полученных методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии // Тез. Международной школы-конференции «International School-Conference on Physical Problems Semiconductors». Chernivtsi. 1995. p. 132.

12. Георгобiani А. Н., Котляревский М. Б., Рогозин И. В., Кидалов В. В. / Поверхность слоев ZnO и гетерограница раздела структур ZnO — ZnSe, полученных методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии // Неорганические материалы, Т. 31, № 10, 1995, с. 1357—1363.

13. Georgobiani A. N., Kotljarevsky M. B., Rogozin I. V., Kidalov V. V. / The influence of ion-implantation on optic properties and defects in ZnO — ZnSe structure // Тез. междуна-

рої конференції «International conference on radiation effects on semiconductor materials, detectors and devices», Firenze, Italy, 1996, p. 85.

14. Kotljarevsky M. B., Georgobiani A. N., Rogozin I. V., Kidalov V. V. / The influence of the post implantation annealing in the atomic oxygen flux on the luminescence of erbium implantid into ZnSe single crystals // Тез. міжнародної конференції «International conference on luminescence and optical of condensed materials», Prague, Czegh Republic, 1996, p. 67.

### А Н О Т А Ц І Я

Рогозін І. В. «Структура та інжекційна електролюмінесценція гетеропереходу ZnO—ZnSe одержаного методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії».

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків, Бердянський державний педагогічний інститут, Бердянськ, 1996.

Захищається 14 наукових робіт, в яких містяться комплексні дослідження гетероструктур ZnO—ZnSe одержаних методом радикало-променевої гетеруючої епітаксії. Досліджені оптичні властивості отримуваних шарів ZnO n- і p- типу провідності, а також базових кристалів ZnSe. Досліджена структура отриманих шарів ZnO, а також стан межі розділу плівка — підкладка. Установлені оптимальні режими квазіепітаксії, при яких одержані структури з різкою межею переходу. Запропонована методика керування співвідношенням швидкостей дифузійного і квазіепітаксiального росту шарів ZnO з допо-

могою попереднього іонного легування підкладки ZnSe іонами Zn та Ar. В залежності від умов відпаду одержані три типи структур: МДН-структури, гетеро- і гомо- р-п переходи. Досліджені їх випромінювальні та електрофізичні властивості.

## A B S T R A C T

Rogozin I. V. «The Structure and the Injection Electroluminescence of the ZnO — ZnSe Heterojunction Obtained by the Radical-Beam Gettering Epytaxy».

This dissertation is submitted for Candidate's degree in physics and mathematics, speciality 01.04.10 — physics of semiconductors and non-conductors. Berdyansk State Teachers' Training Institute, Berdyansk, 1996.

Fourteen scientific works are presented. They contain complex researches into ZnO — ZnSe heterostructures obtained by radical-beam gettering epytaxy. The structure of the obtained ZnO layers and the state of the film-interstitial site division border have been investigated. Optimum modes of quasiepytaxy leading to obtaining structures with a sharp transition border are defined. The methods of controlling the rapidity correlation of the diffusion and quasiepytaxy growth of ZnO layers by means of the preliminary ion alloying of the ZnSe interstitial site with Zn and Ar ions are suggested in the work. Depending on the conditions of alloying three types of structures have been obtained: the MIS — structure and the hetero- and homo- p-n junctions. Their radiation and electrophysical properties are also investigated.

## КЛЮЧОВІ СЛОВА.

Потік, дифузія, квазіепітаксія, плівка, підкладка, структура, перехідний шар, власні дефекти, імплантація, гетероперехід, електролюмінесценція, тунелювання, просторовий заряд, рекомбінація.

Підписано до друку 23.10.96. Формат 60x84 1/16.

Об'єм 1,6 умовних друк. аркушів.

Замовлення № 4103. Тираж 80 екз. Безплатно.

Бердянська міська друкарня. Мелітопольське шосе, 20.





AB 35.945