УДК 621.315.592:537.312

ЗМІНА ЗАРЯДОВОГО СТАНУ ІОНІВ Mn^{2+} ПІД ВПЛИВОМ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ В КРИСТАЛАХ ZnSe

О. Хмеленко.
Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара.

Examines the influence of plastic deformation on luminescent and paramagnetic properties of zinc selenide crystals doped with manganese. It was shown that plastic deformation can influence the luminescence spectra and EPR spectra of Mn^{2+} ions. The behavior of the luminescence spectra related with a possible interaction of dislocations with the Mn 2 + ions. We propose a model that explains the change in the luminescence spectra of zinc selenide crystals. On the basis of the proposed model assumes that the manganese ions change their charge to.

Keywords: *selenide of zinc, flowage, spectrum of luminescence, electronic paramagnetic resonance, distribution.*

Вступ

В роботі було досліджено вплив пластичної деформації на спектри люмінесценції та ЕПР іонів Mn^{2+} в кристалах селеніду цинку.

Дослідження проводилося на монокристалах ZnSe, які вирощувалися методом Бріджмена під тиском аргону 150 атм. Концентрація Mn складала 10^{-3} ваг. відсотків. Для придання кристалу форми паралелепіпеду їх механічно обробляли за допомогою шліфування. Підготовлені зразки для досліджень мали розміри 2x2x4 мм.

Селенід цинку належить до широкозонних напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$. В цих сполуках відносна концентрація іонів Mn^{2+} може мінятися від сотих частин відсотка до десятків відсотків. У широкому діапазоні концентрацій марганець може розглядатись як парамагнітна домішка, а також як активатор і як компонента твердого розчину, яка впливає на фундаментальні властивості кристалу. В останні роки проведено багато досліджень оптичних властивостей твердих розчинів групи $A^{II}B^{VI}$ із магнітною компонентою і квантових структур на їх основі [1].

Постановка задачі

Встановити природу особливостей оптичних та спектроскопічних властивостей, які спостерігаються на початкових етапах пластичної деформації кристалів сульфіду та селеніду цинку. Рішення поставленої задачі базується на використанні методу ЕПР та вимірі та аналізу спектрів фотолюмінесценції.

Основний матеріал та результати

Предметом розгляду в даній роботі є фотолюмінесценція та електронний парамагнітний резонанс в напівпровідникових кристалах селеніду цинку. Вибір активаторної домішки був зроблений не випадково. Річ у тому, що іони Mn^{2+} в кристалах селеніду цинку ізовалентно заміщують іони цинку у вузлах кристалічної решітки. Слід додати, що внаслідок близьких іонних радіусів, таке заміщення не викликає суттєвих викривлень останньої. В кристалах, що містять іони групи заліза, яскраво проявляються внутріцентрові переходи у незаповнених 3d-оболонках цих іонів – поглинання та люмінесценція. Внутріцентрове випромінювання цих іонів, особливо двохвалентного марганцю, представляє практичний інтерес, оскільки ZnSe:Mn^{2+} є ефективним як фото- так і електролюмінісцентним фосфором з широкою забороненою зоною. З іншого боку двохвалентний марганець в малих концентраціях може використовуватися як чутливий парамагнітний зонд. За допомогою цього зонду можна досліджувати структурні зміни напівпровідника під дією зовнішнього впливу. Основний предмет спостереження – внутріцентрова фотолюмінесценція, але крім люмінесцентних вимірювань проводився контроль структури кристалів за допомогою метода ЕПР. Однак, як і всі реальні кристали, селенід цинку містить дефекти, якими не можна нехтувати. Найрозповсюдженими дефектами в сполуках $A^{II}B^{VI}$ є ростові дислокації, особливістю яких є їх власний електричний заряд.

Якщо розглянути реальний кристал, який має ростові дислокації, що оточені компенсуючими домішками, то при пластичній деформації дислокація може виходити з області компенсуючої домішки. При цьому радіус дії електричних полів дислокації значно збільшиться та стане можливою її взаємодія з раніше недоступними центрами. Існує безліч фактів, що свідчать про відмінності різних властивостей кристалів селеніду і сульфіду цинку, вирощуваних з розплаву. Так, наприклад, кристали ZnSe, також як і ZnS, являють собою двійники сфалериту [2]. Однак, на відміну від мікродвійникових кристалів ZnS, у яких двійникування відбувається, у середньому, через кожні 15-20 щільноупакованих шарів [3], двійникування в кристалах ZnSe здійснюється значно рідше і розміри двійників, як правило, перевищують 1 мкм, а іноді і 1 см. Проте, навіть у таких кристалах селеніду цинку, у результаті пластичної деформації, спостерігався ефект деформаційної перекристалізації в структуру одноорієнтованого сфалериту [4]. Було показано, що, як і в кристалах сульфіду цинку, у результаті руху часткових дислокацій, об‘єм одного з компонентів двійника (V_I) збільшується за рахунок зменшення об‘єму іншого (V_{II}). Але на відміну від кристалів ZnS, для яких початкове співвідношення об’ємів цих компонентів завжди однакове ($V_{Io} = V_{IIo}$) і при деформації рухаються тільки часткові дислокації, у кристалах ZnSe завжди $V_{Io} \neq V_{IIo}$, а їхня пластична деформація здійснюється одночасно рухом як часткових так і повних дислокацій.

Далі, унаслідок значно більшої товщини сдвійникованих прошарків сфалериту, пластична деформація в кристалах ZnSe здійснюється по декількох площинах ковзання і деформовані зразки здобувають бочкоподібну форму (кристали ZnS – форму похилої призми).

У даній роботі було виявлено, що в результаті пластичної деформації кристалів ZnSe, інтенсивність спектрів ЕПР іонів Mn^{2+} зменшується. Тобто, зміни площин під лініями ЕПР-поглинання, що свідчать про збільшення об‘єму V_I і зменшенні об‘єму V_{II} відбуваються на тлі зменшення їхньої загальної суми. У зв’язку з очевидністю збереження, як числа домішкових атомів марганцю в зразку, так і повного об‘єму кристала ($V_I + V_{II} = const$), можна зробити висновок про те, що в процесі пластичної деформації кристалів ZnSe відбувається зменшення кількості іонів двовалентного марганцю (у кристалах ZnS кількості іонів Mn^{2+} після деформації зберігається).

Причина перших трьох, з перерахованих вище, розбіжностей цілком очевидна і пояснюється відомими особливостями структури кристалів ZnSe. На нашу думку варто вважати, що виявлено прояв процесів, відсутніх у кристалах сульфіду цинку, але приводять до зміни зарядового стану іонів двовалентного марганцю при деформації кристалів ZnSe. Що ж може бути причиною ефекту, що спостерігається? Ми вважаємо, що відповідь на це питання полягає у відмінності дислокаційних структур кристалів цих двох видів сполук, а саме в тому, що в кристалах сульфіду цинку не можуть утворюватися сидячі (або вершинні) дислокації Ломер-Коттрелла. Такі дислокації утворяться при взаємодії (перетинанні) двох розщеплених дислокацій Шокли, що лежать у різних площинах ковзання [5; 6]. Враховуючи що ковзання в кристалах ZnS можливо тільки в одній площині (111) сидячих дислокацій Ломер-Коттрелла в них бути не може.

Як було показано в роботі [7], для сидячих дислокацій Ломер-Коттрелла й інших комбінацій часткових дислокацій з дефектами упакування, розташованими в одній чи декількох площинах в решітці сфалериту, обов’язкова наявність неправильних зв’язків. У результаті цього, найближче оточення атомів, розташованих у таких областях і в неспотворених ділянках кристала будуть відрізнятися. А при зміні найближчого оточення домішкових іонів марганцю може відбуватися зміна їхнього зарядового стану. Саме це ми вважаємо причиною того, що в результаті пластичної деформації кристалів селеніду цинку відбувається зменшення кількості іонів Mn^{2+}, що приводить як і до зменшення інтенсивності відповідних спектрів ЕПР, так і до зниження яскравості жовтогарячої люмінесценції, рис. 1.

Як незалежне підтвердження можливості існування в кристалах ZnSe сидячих дислокацій Ломер-Коттрелла, і правильності нашого припущення про причину зменшення кількості іонів марганцю в зарядовому стані +2 приведемо наступний експериментальний факт.

Ще в роботі [8] повідомлялося, що в деяких кристалах селеніду цинку крім спектра ЕПР іонів Mn^{2+}, що знаходяться в, характерних для сфалериту, вузлах з кубічною симетрією кристалічного поля (вузли типу AN), спостерігається, на 3-4 порядку менший по інтенсивності, спектр ЕПР дуже складного виду.

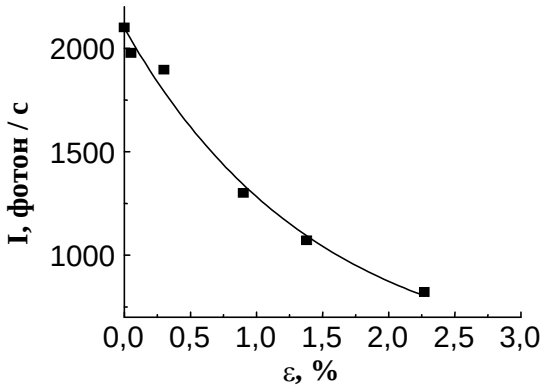

Рис. 1. Залежність інтенсивності максимуму спектра фотолюмінесценції від деформації кристалів ZnSe:Mn

Було встановлено [9], що виникнення цього «додаткового» спектра обумовлено іонами двовалентного марганцю у вузлах кристалічної решітки з локальною симетрією C_{3v} (у «аксіальних» центрах), орієнтованих уздовж усіх напрямків <111>. У роботах [9, 10] була запропонована модель подібних центрів як комплексів $\{[Mn]_{Zn} – V_{Se}\}$. Однак, якщо при утворенні «аксіальних» центрів беруть участь вакансії селену, то варто очікувати, що після процедур, що дозволяють збільшувати концентрацію цих дефектів, інтенсивність ліній «додаткового» спектра ЕПР Mn^{2+} збільшиться. Але ні відпал зразків кристалів ZnSe у цинку при температурах від 900 °С до 1100 °С з наступним загартуванням ні пластична деформація кристалів не зробили помітного впливу на інтенсивність ліній «додаткового» спектра ЕПР. Усе це, з одного боку, викликало сильні сумніви з приводу участі вакансій селену в утворенні «аксіальних» центрів, а з іншого, свідчило про те, що ці центри є дуже стійкими утвореннями.

Інформація про природу аксіальних центрів була отримана в результаті досліджень змін спектрів ЕПР після відпалу і швидкого загартування зразків від температури 1450 ºС, що усього на 100 ºС менше ніж температура плавлення селеніду цинку. Спочатку міцні, монокристалічні зразки, з гладкими поверхнями площин відколу, після загартування втрачали міцність і змінювали свій колір і форму. Поверхні зразків ставали типовими для полікристалів, покритими безліччю дрібних, по-різному орієнтованих кристаликів.

Спектр ЕПР Mn^{2+} у зразках кристалів ZnSe до і після їхнього загартування представлений на рис. 2 . Видно, що після загартування в спектрі з’являється дуже широка роздвоєна лінія поглинання, що по величині g-фактора можна вважати обумовленою іонами Mn^{2+}. Розщеплення широкої лінії спектра ЕПР може бути зв’язане з тим, що кристалічні зразки селеніду цинку що в результаті відпалу при температурі 1450 ºС і наступного швидкого загартування перетворилися в полікристали [11]. По величині розщеплення була зроблена приблизна оцінка значень констант початкового розщеплення аксіальним кристалічним полем (D) для нових центрів Mn^{2+}, що з’явилися. Дивно, але отримане значення константи D з величини розщеплення широкої лінії D = 1230 Е, виявилося дуже близьким по величині з константою |D| = 1139,25 Е , отриманою нами раніше для «додаткового» спектра ЕПР Mn^{2+} у кристалах ZnSe [9]. Помітимо, що цей факт є занадто несподіваним, щоб виявитися простим збігом.

Процеси, що відбуваються при загартуванні матеріалів, дуже складні і різноманітні. На початкових стадіях процесу загартування може відбуватися утворення сфероїдів з вакансій, що у випадку низької енергії дефектів пакування розплющуються й утворять вакансійні диски, обмежені дислокаційними петлями. У г.ц.к. решітці ці утворення розташовуються в площинах <111>. Наступне захлопування вакансійних дисків у монослої вакансій, приводить до утворення дефектів пакування типу вирахування, що лежать у площинах <111>. Такі дефекти оточені сидячими частковими дислокаціями Франка з вектором Бюргерса 1/3 <111>, що не лежить у площині ковзання. У результаті цього дефекти пакування вакансійного походження не можуть бути вилучені простим ковзанням, а можуть або розсмоктатися дифузійним шляхом, або бути знищеними в результаті реакції з петлею дислокації Шоклі: 1/3 [111] + 1/6 [112] → 1/2 [110].

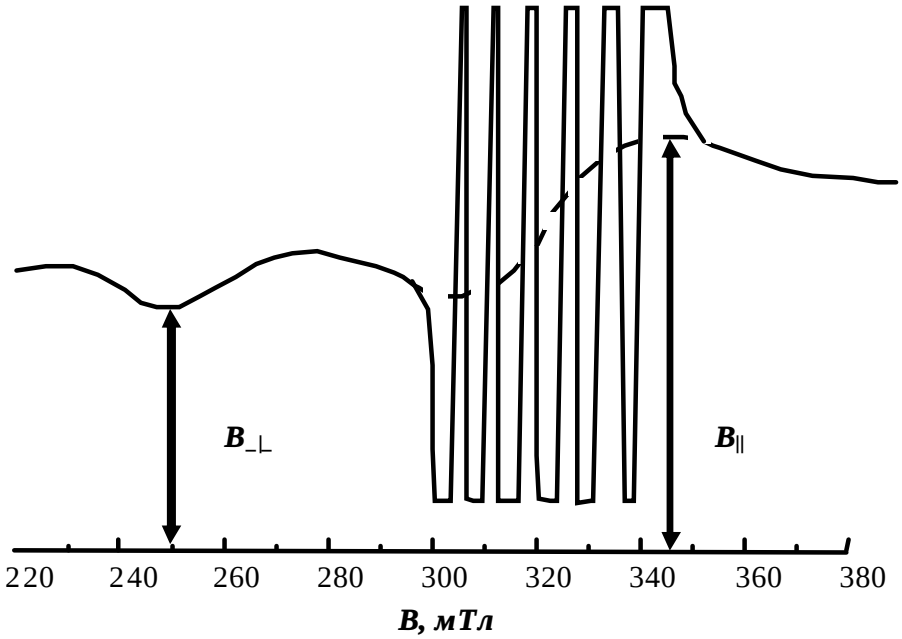

Рис. 2. Спектр ЕПР в кристалі ZnSe:Mn після відпалу і швидкого загартування від температури 1450 °С

Швидше за все, деяка частина таких дефектів пакування дійсно зникає, тому що, відповідно до результатів електронно-мікроскопічних досліджень, дислокації в досліджуваних кристалах ZnSe виявилися повними, з вектором Бюргерса *a*/2 <110>, що розташовуються в площинах <111>. Кожна з цих повних дислокацій розщеплена на пари часткових дислокацій Шоклі з вектором Бюргерса *a*/6 <121> [12]. Однак для тих дефектів пакування, у яких лінія дислокації Франка лежить уздовж напрямку <110> є можливість дисоціювати зі зменшенням пружної енергії відповідно до реакції $\delta D \rightarrow \delta\beta + \beta D$. Причому, як підкреслюється в [5] цей тип дисоціації може бути дуже важливий при утворенні тетраедрів дефектів пакування.

Ми вважаємо, що виникнення «додаткового» спектра ЕПР іонів Mn^{2+} у кристалах селеніду цинку, зв'язано з наявністю в цих кристалах саме цих, які раніше не спостерігалися в сполуках $A^{II}B^{VI}$, дефектів – тетраедрів дефектів пакування. Усі грані таких тетраедрів лежать у площинах <111> і являють собою дефекти пакування типу вирахування, обмежені ребрами – верховими дислокаціями Ломер-Коттрелла. Якщо в кристалічній ґратці сфалериту утворяться дефекти упакування типу вирахування, це неминуче повинно привести до виникнення вузлів з аксіальною симетрією кристалічного поля типу AS, PN і PS. При потраплянні домішкових іонів марганцю в ці вузли повинні реєструватися три спектра ЕПР, що відрізняються своїми параметрами. Однак ми точно встановили, що «додатковий» спектр ЕПР обумовлений аксіальними центрами Mn^{2+} тільки одного типи. Судячи з величини константи D, можна припустити, що за цей спектр відповідальними є іони Mn^{2+}, що займають вузли типу AS, що розташовуються на зовнішній поверхні граней тетраедрів дефектів пакування. Характерні для дислокацій Ломер-Коттрелла перекручування ґратки і порушені зв'язки атомів приводять до виникнення великих пружних напружень, що з різних сторін розщеплених дислокацій мають різні механічні знаки. Зрозуміло, що зовнішні умови і порядок найближчого оточення для домішкових іонів марганцю у вузлах різних типів можуть сильно відрізнятися. Тому відсутність спектрів ЕПР іонів марганцю у вузлах типу PN і PS, які розташовані на внутрішніх поверхнях тетраедрів, цілком може бути наслідком як зміни зарядових станів цих іонів, так і значного розширення ліній поглинання.

Існування тетраедрів дефектів упакування в кристалах селеніду цинку було підтверджено за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень, які по нашому проханню були проведені в ІФТТ РАН. Дослідження проводилися на просвіт за допомогою електронного мікроскопа JEM – 100. У результаті в зразках кристалів ZnSe були виявлені об'єкти, дуже схожі

на тетраедри дефектів пакування з характерним для них рельєфом. Нечіткість рельєфу може бути пов'язана зі специфікою і станом досліджуваних зразків. Лінійні розміри (довжини граней) виявлених об'єктів складають величину ~ 100 Å, що практично збігається з величиною розщеплення повних дислокацій у кристалах селеніду цинку. Слід сказати, що в зразках кристалів сульфіду цинку подібні об'єкти виявлені не були.

Висновки

Існуванням у вихідних кристалах селеніду цинку тетраедрів дефектів упакування можна пояснити відразу кілька експериментальних фактів. По-перше, це доводить можливість існування в таких кристалах дислокацій Ломер-Коттрелла. По-друге, пояснює природу центрів, що обумовлюють існування "додаткового" спектра ЕПР іонів Mn^{2+}. У свою чергу, відсутністю в його складі спектрів ЕПР іонів Mn^{2+} у вузлах типу PN і PS, підтверджується можливість для іонів марганцю, що знаходяться поблизу дислокацій Ломер-Коттрелла, змінювати свій зарядовий стан.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Агекян, В. Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II-VI / В. Ф. Агекян // ФТТ. – 2002. – № 11. – Т. 44. – С. 1921-1939.

2. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. – М. : Высшая школа, 1982. – 376 с.

3. Якунин, А. Я. Спектры ЭПР Mn^{2+} в нормальных и дефектных местах кристаллической решетки ZnS / А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А Омельченко. // Изв. вузов. Физика. – 1973. – № 10. – С. 44-49.

4. Омельченко, С. А. Кинетика деформационной структуры кристаллов сульфида и селенида цинка / С. А. Омельченко, П. А. Берлов, С. И. Бредихин, М. Ф Буланый [и др.] // ФТТ. – 1982. – № 9, т. 24. – С. 2803-2808.

5. Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Атомиздат,1972. – 600 с.

6. Omelchenko, S. Role of dislocations in establishment of equilibrium concentration of Mn^{2+} in ZnSe crystals / S. Omelchenko, O. Khmelenko // EDS, Giessen. – 2004. – P. 101.

7. Хольт, Д. Б. Дефекты в кристаллах полупроводников / Д. Б. Хольт. – М. : Мир, 1969. – 218 с.

8. Кушнир, А. С. Исследование структуры монокристаллов ZnSe методом ЭПР / А. С. Кушнир, Б. Г. Носачев, С. А. Омельченко, И. В. Штамбур [и др.] // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – С. 1473-1474.

9. Якунин, А. Я. Материалы и приборы радиоэлектроники : сборник научных трудов / А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко // Днепропетровск : ДГУ, 1982. – 105 с.

10. Hartung, G. Das PER-satelliten-spectrum von mangandotiertem kubischem zinkselenid / G. Hartung, W. Graf // Wiss. Z. TH. – 1974. – Vol. 20. – P. 191-201.

11. Клява, Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. / Я. Г. Клява. – Рига : Зинатне, 1988. – 325 с.

12. Aristov, V. V. Dislocations in deformed ZnSe single crystals as studied by Weak-Ream electron microscopy / V. V. Aristov, A. V. Zaretskii, Yu. A. Osipyan, V. F. Petrenko [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 1983. – Vol. 75. – P. 101-106.

Отримано редакцією 18.04.2013 р.

Хмеленко Олег Валериевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиоэлектроники факультета физики, электроники и компьютерных систем.

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара.