

ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ШИРОКОЗОННИХ СПОЛУК ZnSe, ZnSe-GaAs і CdTe

Проведено огляд досліджень електронних властивостей широкозонних сполук ZnSe, $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ і CdTe в залежності від технологічних факторів, типу і рівня легування. Вперше проаналізовані деякі електронні властивості легованого ZnSe у світлі сучасних уявлень про формування DX -центрів та представлена модель неоднорідностей кристалізації твердих розчинів $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ ($x < 0,2$). Виділено аспекти можливого практичного застосування сполук у якості малоінерційних фоторезисторів, детекторів рентгенівського та ядерного випромінювання.

Review of the electron property studies of the ZnSe, $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ and CdTe wide-gap-band compounds and their dependence on technological factors, type and level of doping has been performed. For the first time some electron properties of the doped ZnSe in the light of the up-to-date views about DX -centers formation were analyzed and crystallization inhomogeneities model of the $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ ($x < 0,2$) solid solutions was introduced. Aspects of the possible compound applications as low-inertial photoresistors, X-ray and nuclear detectors were accentuated.

Селенід цинку є перспективним широкозонним матеріалом ($E_g=2,7$ еВ при $T=300$ К) для створення світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного та когерентного випромінювання. Проте широке практичне застосування ZnSe стримується типовим для широкозонних сполук A^2B^6 ефектом компенсації введеної домішки власними дефектами ґратки. У результаті самокомпенсації виникають труднощі у напрямку отримання низькоомного матеріалу та зміни полярності типу провідності. В цьому аспекті необхідні фундаментальні дослідження взаємозв'язку домішково-дефектної структури та електронних властивостей монокристалів ZnSe в залежності від умов вирощування, типу легуючої домішки та рівня легування.

Можливість варіації основних фізичних параметрів матеріалу в широких межах можна отримати у результаті введення в основну матрицю взаємокомпенсуючих донорної та акцепторної домішок значної концентрації. Модельним об'єктом для такого дослідження є квазібінарна система твердих розчинів (ТР) ZnSe-GaAs, яка є типовим представником класу систем гетеровалентного заміщення типу $A^2B^6-A^3B^5$. У таких четвертих системах існує можливість утворення ТР у широкому діапазоні складів, при цьому вихідні бінарні сполуки мають мінімальну різницю

у періодах ґратки при максимальній різниці у значеннях E_g та прямих переходах електронів. Вдале поєднання таких властивостей у ТР може забезпечити створення приладів з високою ефективністю випромінювання в необхідній спектральній області.

Телурид кадмію ($E_g=1,5$ еВ при 300 К), на відміну від інших широкозонних сполук A^2B^6 , можна отримувати як з n -, так і з p -типом провідності. CdTe є перспективним матеріалом для створення сенсорів електромагнітного та ядерного випромінювань, перетворювачів сонячної енергії, ІЧ-фільтрів і модуляторів ІЧ-випромінювання. Створення високоефективних детекторів гамма-випромінювання є одним із основних напрямків дослідження CdTe. У цьому аспекті особливу увагу дослідників привертає телурид кадмію, компенсований хлором. Проте, не дивлячись на ряд фундаментальних досліджень, отримання масивних напівізолюючих кристалів CdTe+Cl з хорошими детекторними характеристиками залишається нерозв'язаною проблемою.

У роботах [1-3,5-10,13-15,17] досліджувались електронні властивості ZnSe в залежності від технологічних факторів, типу легуючої домішки, виду (роздільне чи сумісне легування донорною й акцепторною домішкою) та рівня легування. У [1,2,4,8,11-13,16,18] проведено комплексне

дослідження рекомбінаційних електронних переходів у ТР $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ при наявності диспергованих включень другої фази. Основний напрямок робіт [19-29] - вивчення електронних властивостей CdTe та $\text{CdTe}+\text{Cl}$ з низьким рівнем фонових домішок.

У [1-3] описано технологічні особливості отримання та легування ZnSe і $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ з використанням методів хімічних транспортних реакцій [1], Бріджмена із застосуванням хімічних транспортних реакцій [2] та епітаксійного нарощування у проточній системі [3]. Монокристали телуриду кадмію отримували з розплаву вертикальним методом Бріджмена, а також з газової фази модифікованим методом Пайпера і Поліша. Контроль хімічного складу монокристалів проводився з допомогою методики рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу [4]. Крім цього, розроблено методику застосування ЕПР, де іон марганцю Mn^{2+} використовувався в якості зонду для отримання залежності внутрішнього поля кристалу від концентрації легуючої домішки.

Незважаючи на різноманітність домішково-дефектної структури кристалів, яка зумовлена технологічними умовами вирощування та рівнем легування, електронні властивості легованого ZnSe у багатьох випадках визначаються відомою схемою напівпровідника, яка включає в себе центри повільної та швидкої рекомбінації (R - і S -центри). Хоча параметри таких центрів вивчались у роботах Лошкарьова, Шейнкмана та інших дослідників, нам вдалося доповнити дані відносно S -центрів. Крім цього, досліджено параметри нових центрів "надшвидкої" рекомбінації, які проявляються при високих рівнях збудження фотопровідності [6,7]. Важливим для практичного застосування є відсутність довгочасової складової спаду фотоструму у легованому ZnSe . Такі зразки можна використовувати у промисловій квантовій електроніці в якості малоінерційних (постійна релаксації $<10^{-8}$ с) фоторезисторів для ресстрації лазерного випромінювання.

На основі моделі R - і S -центрів вдається [14, 15] пояснити природу високотемпературної термолюмінесценції, яка раніше не спостерігалась у зв'язку з недостатнім рівнем легування селеніду цинку акцепторними домішками. Застосування більш високого, порівняно з літературними даними, рівня легування дозволяє з допомогою високотемпературної термолюмінесценції

оцінити енергії активації глибоких акцепторних рівнів, які локалізуються у вузькому проміжку забороненої зони, що ускладнює можливість використання інших методів. Комплексне дослідження показало, що S -центр може відігравати роль центру випромінювальної рекомбінації для дірок.

Особливості легування селеніду цинку роздільно і сумісно донорною (Ga) і акцепторною (As) домішками досліджувались у роботах [5,6, 10,13]. У діапазоні концентрацій до 1,0-2,0% методами рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу та ЕПР виявлено обмежену розчинність арсену (до 0,1%). Обмежена розчинність домішок п'ятої групи у ZnSe зумовлена типовим для сполук A^2B^6 явищем самокомпенсації, проте цілковитого розуміння труднощів легування на мікроскопічному рівні до цього часу не існує. Згідно з сучасними уявленнями, які в основному опираються на теоретичні розробки, труднощі легування ZnSe у напрямку пониження питомого опору та отримання діркової провідності σ пов'язуються з утворенням DX -подібних центрів у результаті релаксації ґратки навколо акцептора. Так, для домішки As_{Se} характерні дві різні конфігурації, які формують один метастабільний мілкий водневоподібний рівень і два глибоких рівня. Мала розчинність арсену пояснюється компенсацією мілких рівнів глибокими. У наших дослідженнях зменшення темної σ кристалів селеніду цинку зі збільшенням вмісту домішки арсену цілком узгоджується з такими теоретичними висновками. Більше того, утворення метастабільного мілкого рівня пояснює деякі особливості міжзонної випромінювальної рекомбінації у $\text{ZnSe}+\text{As}$ [10], а саме: збільшення інтенсивності смуги крайової фотолюмінесценції (ФЛ) та зменшення її напівширини. В області концентрацій менше 0,1% вплив донорної домішки Ga_{Zn} також можна пов'язати з теоретичними розробками по формуванню у кристалах $\text{ZnSe}+\text{Ga}$ DX -центрів і утворенню метастабільних резонансних рівнів, вищих мінімуму зони провідності (ЗП). У цьому випадку відбувається звільнення від електрона одного нейтрального донора і захоплення вільного електрона із ЗП іншим донором: $2d^0 \rightarrow d^+ + DX^-$. Якщо іонізація першого донора супроводжується переходом електрона на рівень компенсуючого власного дефекту, то наслідком утворення DX -центрів повинно бути суттєве зменшення темної σ порівняно з вихідним селенідом цинку, що мало місце в експерименті. У той же час спектри

поглинання свідчили про значне зменшення оптичної E_g , що можна пояснити реформуванням під дією світла DX -центрів у звичайні воднево-подібні центри і утворенням домішкової донорної зони та "хвостів" густини станів. Розрахунок показує, що умова сильного легування ($aN \gg 1$, a – борівський радіус для домішки у воднево-подібній моделі, N – концентрація домішки) добре виконується для кристалів $ZnSe+1,0\%Ga$, тобто, дійсно, можливе утворення "хвостів" густини станів. У [10] проведено дослідження ФЛ на краю поглинання кристалів $ZnSe+Ga$ і проведено теоретичний розрахунок форми крайової смуги ФЛ. Хороше узгодження розрахунку й експериментальних даних має місце, коли "хвіст" густини станів для валентної зони не береться до уваги, а для ЗП описується функцією типу $\rho \sim \exp(\alpha\varepsilon)$, де α – параметр функції, який дорівнює 27 meV^{-1} , ε – енергія електрона.

Комплексне дослідження ТР $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ ($x < 0,2$) показало, що при $x > 0,02$ утворюється трикомпонентна система: основна матриця ТР з включеннями n - $ZnSe+Ga$ і p - $GaAs$. Наявність таких включень обумовлює відповідно високий (4-5%) квантовий вихід ФЛ та аномально різкий спад концентраційної залежності оптичної E_g [11]. Аналіз результатів досліджень показав, що всю сукупність експериментальних даних не можна пояснити в рамках моделі сильно легованого і компенсованого селеніду цинку [13]. Більш адекватною є наведена на рис.1 модель неоднорідного ТР у вигляді системи локальних гетеро-переходів, де ΔE_c та ΔE_v - величини (в електрон-вольтах) розривів дозволених зон. Зокрема, значення $\Delta E_c \approx 0$ (практично відсутній бар'єр для нерівноважних електронів) зумовлює відсутність залишкової провідності та довгочасових релаксацій фотопровідності, характерних для напівпровідників з диспергованими високоомними включеннями. Крім цього, з іншої точки зору, ніж у [18], пояснюються механізми рентгеночутливості та рентгенолюмінесценції у ТР. Високу рентгеночутливість для ТР з $x=0,05$ можна пов'язати з переходом дірок, захоплених на r -центри включень $ZnSe+Ga$, у валентній зоні матриці ТР і відповідним зростанням концентрації неосновних носіїв. У випадку малого рівня міжзонної інжекції час життя електронів при цьому збільшується. Для ТР з більшими значеннями x ймовірність вищевказаного переходу дірок є незначною у результаті збільшення величини бар'єру ΔE_v . Отже, електронні властивості

монокристалів ТР, вирощених методом хімічних транспортних реакцій, визначаються неоднорідностями кристалізації, які можуть відігравати у деяких випадках позитивну роль. Наприклад, у збільшенні рентгеночутливості до рівня промислових струмових детекторів рентгенівського випромінювання на основі сульфиду кадмію [13]. Щодо можливого практичного застосування, то варто також відзначити перспективність створення швидкодіючих фоторезисторів для реєстрації лазерного випромінювання на основі однорідних епітаксійних шарів ТР з $x=0,05$ [8].

Для багатьох практичних застосувань телуриду кадмію, особливо у випадку створення детекторів ядерного випромінювання, потрібні монокристали з малою концентрацією залишкових (фонових) домішок N_ϕ та власних дефектів. Зменшення N_ϕ досягається технологічними методами, в яких використовуються або нестехіометричні завантаження, або відпал зразків у насичених парах (розплаві) однієї з компонент сполуки $CdTe$. Надлишок Te або Cd може суттєво впливати на електронні властивості кристалу, оскільки виникають умови генерації власних дефектів та комплексоутворення з їх участю. У [19-23] досліджено взаємозв'язок між домішково-дефектною структурою, яка залежить в основному від технологічних факторів, та електрофізичними і люмінесцентними властивостями низькоомних монокристалів з відхиленням від стехіометрії в сторону Te і Cd . Механізм електронної провідності та природу відповідних ліній екситонної ФЛ кристалів $CdTe+Te$ можна пояснити наявністю антиструктурних дефектів Te_{Cd} [19,20]. Збільшення N_ϕ акцепторного типу (Cu, Ag), джерелом яких може бути матеріал ампули (кварц),

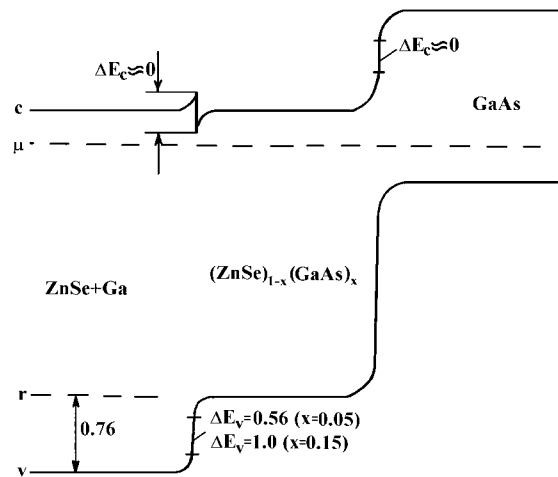


Рис.1. Модель неоднорідностей кристалізації твердих розчинів $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$.

приводить до діркової провідності і домінування конкуруючих ліній екситонної ФЛ. У випадку монокристалів CdTe+Cd (рідинна екстракція [22]) рухливість електронів μ_e досягає значень, характерних для високочистого телуриду кадмію, але в той же час лімітується вакансіями телуру. У [25] показано кореляцію між електричними та ФЛ властивостями таких кристалів. При достатньо низьких температурах у чистих ($N_f < 10^{14} \text{ см}^{-3}$) монокристалах CdTe у результаті кулонівської взаємодії відбувається спарювання домішок (донорно-акцепторна асоціація або комплексоутворення), що зумовлює високі значення μ_e внаслідок зменшення концентрації ефективних центрів розсіяння і відповідну структуру спектрів ФЛ.

Для отримання високоомних кристалів телуриду CdTe в якості компенсуючої домішки найбільш успішно використовується хлор, який має властивість переводити фонові домішки в електрично неактивний стан, а це поліпшує детекторні характеристики матеріалу [24,28]. Слід відзначити, що неконтрольована домішка Cl з'являється у поверхневому шарі спеціально нелегованого CdTe після хімічного травлення. У [26, 27] наведені результати дослідження оже-спектрів та спектрів низькотемпературної ФЛ поверхні протравлених зразків CdTe з орієнтацією (111) і (110). Використано модель непрямих електронних переходів з рівня атома Cl, який не належить Γ -мінімуму ЗП, що пояснює природу "гарячої" ФЛ зі складною структурою при 4,2 К. Проведений аналіз смуги позакрайового випромінювання з допомогою комп'ютерної програми показав кореляцію між особливостями тонкої структури фундаментального краю поглинання у літературних даних і "гарячої" ФЛ у досліджених зразках. Отже, використання операції хімічного травлення при створенні телуридакадмійових детекторів може впливати на електронні властивості поверхні матеріалу.

Поведінка домішки хлору в об'ємі CdTe має складний характер у результаті її взаємодії з одно- або двозарядними власними дефектами – вакансіями Cd(V_{Cd}). У [29] досліджувалась залежність електрофізичних параметрів монокристалів CdTe+Cl від умов вирощування: використання графітованих і неграфітованих кварцових контейнерів, величини вільного об'єму в контейнері та концентрації атомів Cl(N_{Cl}). Неконтрольована домішка С негативно впливає на детекторні характеристики: лічильники на основі

монокристалів, вирощених у графітованих контейнерах не мають спектрометричних властивостей. Цей факт пояснюється утворенням глибоких рівнів $E_c-0,77 \text{ eV}$, які є пастками для носіїв заряду, що приводить до зменшення їх часу життя та ефективності реєстрації гамма-випромінювання. Використання неграфітованих ампул обумовлює отримання досить однорідних кристалів без глибоких рівнів. Аналіз спектрів ФЛ показав, що найбільш ймовірним механізмом компенсації для таких зразків є комплексоутворення за участю двозарядної V_{Cd} та двох атомів Cl (модель нейтрального подвійного акцептора $V_{Cd}-2Cl$). Отримані результати важливі для розробки технологічних умов промислового виробництва монокристалів CdTe+Cl з хорошими детекторними властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Войцеховский А.В., Вялый Н.Г., Ткачук П.Н., Кухар В.А. О легировании твердых растворов $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ и ZnSe в процессе выращивания // Исследования по молекулярной физике и физике твердого тела. - Киев: КГПИ им. А.М.Горького, 1976. - С.34-38.
2. Войцеховский А.В., Ткачук П.Н., Вялый Н.Г., Пацуун А.Д. Получение соединений A^2B^6 и твердых растворов на их основе методом Бриджмена с применением химических транспортных реакций // Тез.докл. 5-го Всесоюзного совещания по росту кристаллов, 1977. - Тбилиси, 1977. - С.41.
3. Войцеховский А.В., Вялый Н.Г., Стеценко Т.П., Ткачук П.Н. Эпитаксиальный рост селенида цинка на фосфиде галлия // Электронная техника, серия "Материалы". - 1977. - вып.3. - С.64-66.
4. Войцеховский А.В., Дидык В.В., Ткачук П.Н. Идентификация состава полупроводниковых твердых растворов $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ с применением рентгеноспектрального флуоресцентного анализа // Исследование физических свойств композиционных материалов. - Киев: КГПИ им. А.М.Горького. - 1978. - С.117-120.
5. Войцеховский А.В., Баран Н.П., Ткачук П.Н. Исследование особенностей совместного введения примесей Ga и As методами ЭПР и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа // Изв. АН СССР Неорганические материалы. - 1978. - 14, №12. - С.2177-2180.
6. Ткачук П.Н. Некоторые физические свойства легированного ZnSe // Исследование физических свойств композиционных материалов. - Киев: КГПИ им. А.М.Горького. - 1978. - С.124-127.
7. Бориц В.В., Войцеховский А.В., Лисица М.П., Мозоль П.Е., Ткачук П.Н., Фекешгази И.В. Фотопроводимость и эффект очувствления кристаллов селенида цинка при высоких уровнях возбуждения //

- Квантовая электроника. Республ. межведомственный сборник АН УССР. - Киев: Наукова думка. - 1978. - вып.14. - С.65-69.
8. Борщ В.В., Войцеховский А.В., Мозоль П.Е., Ткачук П.Н. Исследование некоторых фотоэлектрических свойств гетеропереходов $nZnSe-nGaAs$ и $n(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x-nGaAs$ при высоких уровнях возбуждения // Тез. докл. Республ. конф. "Структура и физические свойства тонких пленок". - Ужгород. - 1977. - С.342-343.
 9. Бабенко А.В., Войцеховский А.В., Косяченко Л.А., Курлат А.И., Ткачук П.Н. Горячие носители заряда в обратно смещенных поверхностно-барьерных $ZnSe$ -диодах // УФЖ. - 1979. - **24**, №1. - С.54-57.
 10. Балтрамеюнас Р., Войцеховский А., Куокиитис Э., Ткачук П.М. Краевое излучение монокристаллов $ZnSe$, легированных Ga и As // ФТП. - 1979. - **13**, №1. - С.130-133.
 11. Балтрамеюнас Р., Войцеховский А., Куокиитис Э., Ткачук П.М. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ // ФТП. - 1979. - **13**, №7. - С.1422-1424.
 12. Ткачук П.Н., Блашків В.С., Григорович Г.М., Манжара В.С. Фотолюминесценция монокристаллов твердых растворов $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ // ЖПС. - 1980. - **33**, № 6. - С.1049-1053.
 13. Ткачук П.Н. Исследование энергетического спектра $ZnSe$ и твердых растворов $ZnSe-GaAs$ на его основе: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Киев, 1980. - 18 с.
 14. Блашків В.С., Манжара В.С., Ткачук П.Н., Цмоць В.М. Термовысвечивание селенида цинка, легированного акцепторными примесями // ФТП. - 1980. - **14**, №8. - С.1621-1623.
 15. Блашків В.С., Войцеховский А.В., Манжара В.С., Ткачук П.Н. Высокотемпературная термолюминесценция селенида цинка, легированного акцепторными примесями // Легирование полупроводников. - М.: Наука, 1982. - С.22-25.
 16. Челелев В.В., Ткачук П.Н., Астахов В.Н., Щербина В.И. Рентгенолюминесценция монокристаллов твердых растворов $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1983. - **19**, №9. - С.1422-1424.
 17. Ткачук П.Н. Влияние примеси иода на краевую фотолюминесценцию $ZnSe$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1986. - **22**, №6. - С.1399.
 18. Ткачук П.Н., Челелев В.В. Механизмы рентгенолюминесценции и рентгенопроводности в твердых растворах $(ZnSe)_{1-x}(GaAs)_x$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1989. - **25**, №3. - С.511-512.
 19. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Чоботар В.И., Бейсюк П.П. О механизме электронной проводимости низкоомных монокристаллов $CdTe+Te$ // УФЖ. - 1990. - **35**, №8. - С.1251-1254.
 20. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Чоботар В.И., Бейсюк П.П., Букивский П.Н., Блиско И.И. Экситонная фотолюминесценция и проводимость кристаллов теллурида кадмия с избытком теллура // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - **26**, №12. - С.2661-2663.
 21. Савицкий А.В., Ткачук П.Н., Ткачук В.И. Особенности электрических и фотолюминесцентных свойств монокристаллов $CdTe$, очищенного экстракцией // Неорганические материалы. - 1992. - **28**, №12. - С.2365-2371.
 22. Савицкий А.В., Ткачук В.И., Ткачук П.Н. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия // ФТП. - 1992. - **26**, №5. - С.952-955.
 23. Ткачук П.Н., Ткачук В.И., Корбутяк Н.Д. Влияние изотермического отжига в ненасыщенных парах кадмия на термостабильность и ИК-пропускание теллурида кадмия // Неорганические материалы. - 1996. - **32**, №8. - С.941-944.
 24. Ткачук П.Н., Ткачук В.И., Плюта Д.И., Раранский А.Н. Теллуридкадмиевые детекторы ядерных излучений // Неорганические материалы. - 1996. - **32**, №11. - С.1353-1355.
 25. Tkachuk P.N., Tkachuk V., Korbutjak N. Correlation between electrical and photoluminescent properties of $CdTe$ purified by extraction // J.Lumin. - 1997. - **72-74**. - P.121-122.
 26. Tkachuk P.N., Tkachuk V.I., Korbutjak D.V., Raransky N.D. Chlorine related photoluminescence of $CdTe$ gamma detectors material // Proceedings of SPIE. - 1998. - **3359**. - P.293-296.
 27. Tkachuk P.N., Tkachuk V.I., Korbutjak N.D., Raransky A.N., Korbutjak D.V., Krylyuk S.G. Chlorine related hot photoluminescence in $CdTe$ // J.Cryst.Growth. - 1998. - **184/185**. - P.536-540.
 28. Ткачук П.М. Дослідження сенсорів гама-випромінювання на основі легованих хлором кристалів $CdTe$ // Науковий вісник ЧДУ. Вип.32: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.28-34.
 29. Korbutjak D.V., Krylyuk S.G., Tkachuk P.N., Tkachuk V.I., Korbutjak N.D., Raransky M.D. Growth and characterization of high-resistivity $CdTe<Cl>$ // J.Cryst.Growth. - 1999. - **197**. - P.659-662.