

З. Ф. Томашик¹, І. Б. Стратійчук¹, С. І. Будзуляк¹, А. С. Кравцова¹,
В. М. Томашик¹, С. М. Галкін², О. О. Сосницька², С. М. Калитчук¹,
Д. В. Корбутяк¹, Л. А. Демчина¹

Вплив механічної та хімічної обробок поверхні на спектри низькотемпературної фотолюмінесценції кристалів ZnSe

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, e-mail: ztomashyk@gmail.com

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001

Встановлено закономірності процесів механічної обробки та хімічного полірування нелегованих та легованих телуrom і алюмінієм монокристалів ZnSe, досліджено стан поверхні кристалів методом електронної мікроскопії. Вивчено спектри низькотемпературної (T = 5 K) фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів, ідентифіковані відповідні смуги в екситонній і домішкової областях спектру, проаналізована залежність інтенсивності та енергетичного положення смуг фотолюмінесценції від типу легуючої домішки і способу механічної і хімічної обробки досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: цинк селенід, механічна обробка, поверхня, хіміко-механічне полірування, хіміко-динамічне полірування, бромвиділяючі травники, низькотемпературна фотолюмінесценція.

Стаття постуила до редакції 04.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

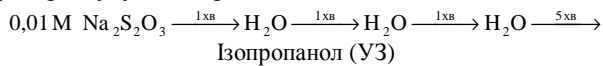
Виробництво високоякісних монокристалів селеніду цинку, збагачених ізотопом ⁸²Se, придатних для використання у сцинтиляційних низькотемпературних болометрах (зокрема при реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду) потребує також розроблення й оптимізації травильних композицій для операцій хіміко-механічного (ХМП) і хіміко-динамічного полірування (ХДП) поверхні робочих елементів приладів. За даними статистичного аналізу типів відмов напівпровідникових приладів майже 60 % від загальної кількості зумовлено дефектами меж розподілу фаз, причому 40 % з них пов'язано з обробкою та підготовкою поверхні [1]. В сучасній напівпровідниковій технології найчастіше використовуються способи хімічного травлення цинк селеніду травильними сумішами на основі елементарного бром у органічному розчиннику [2, 3]. Проте такі травники не дозволяють отримувати дзеркальні поліровані поверхні кристалів цинк селеніду задовільної якості. Основним їх недоліком є те, що вказані травильні композиції не дають можливості точно контролювати процес видалення порушеного шару, діють занадто жорстко і неоднорідно. Окрім цього, стандартні травники, що містять елементарний бром, є надзвичайно токсичними та нестійкими.

Для встановлення природи домішок, власних дефектів та їх комплексів в напівпровідниках (в тому числі в монокристалах ZnSe) одним із найбільш інформативних є метод низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ). Вимірювання характеристик фотолюмінесценції дозволяє, зокрема, контролювати ступінь стехіометрії і чистоти матеріалів, наявність випромінювальних центрів, визначати механічні напруження тощо. Даний метод особливо цінний для прямозонних матеріалів – АПВІ, АПВV, які характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції. Саме тому в даній роботі метод низькотемпературної ФЛ використаний для контролю стехіометричного складу, дефектної структури та стану поверхні нелегованих і легованих домішками Te і Al монокристалів ZnSe після комплексу механічних та хімічних обробок. Проаналізувавши залежності інтенсивності та енергетичного положення смуг ФЛ від типу легуючої домішки і способу механічної і хімічної обробки можна зробити висновки щодо придатності певної композиції травника для обробки поверхні монокристалів ZnSe легованих різними домішками.

I. Методика експерименту

Для експериментів використовували нелеговані та леговані телуrom і алюмінієм кристали ZnSe,

вирощені методом Бріджмена під тиском. Зразки розрізали на пластини за допомогою струни з алмазним напиленням і піддавали попередній механічній обробці за методикою, описаною в роботі [4]. Для отримання полірованої поверхні зразки кристалів ZnSe після різки та механічного шліфування полірували хіміко-механічно розробленим нами бромвиділяючим розчином H_2O_2 –HBr–етиленгліколь (ЕГ). Введення до сумішей H_2O_2 –HBr органічного розчинника (етиленгліколю) дозволяє регулювати процес хімічної взаємодії окисника (H_2O_2) з HBr, даючи можливість отримувати вільний галоген впродовж часу реакції. Процес проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому синтетичною тканиною. Після завершення процесу ХМП зразки одразу промивали 0,01 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, великою кількістю дистильованої води та ізопропілового спирту (ІПС) з використанням ультразвуку (УЗ) при $T = 308 \text{ K}$ за схемою:



Потім зразки висушували струменем сухого повітря. В результаті отримували блискучу поліровану поверхню ZnSe. Наступним етапом було проведення впродовж 1–3 хв хіміко-динамічного полірування розробленим бромвиділяючим травником при об'ємному співвідношенні компонентів, (об.%): гідроген пероксид – 15 – 17; бромідна кислота – решта. Після етапу хімічної обробки ХДП кристали ZnSe промивалися за схемою, яку наведено вище для стадії ХМП, та зберігали в бюксах з ІПС до початку оптичних досліджень.

Стан поверхні кристалів після різних етапів механічної і хімічної обробки досліджували методом електронної мікроскопії за допомогою настільного електронного мікроскопу JEOL JCM-5000 NeoScore при збільшенні $\times 10000$. Низькотемпературні дослідження ФЛ проводили в парах гелію при температурі $T = 5 \text{ K}$. Для збудження ФЛ використовували гелій-кадмієвий лазер неперервної дії ЛГ-70 (довжина хвилі $\lambda = 325,0 \text{ нм}$, потужність 10 мВт).

II. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 наведено електронно-мікроскопічну фотографію поверхні кристалів: механічно шліфованих (рис. 1а), після проведення операції ХМП (рис. 1б) та після послідовного проведення операцій ХМП+ХДП (рис. 1в). З рисунка видно, що поверхня кристалів ZnSe, отримана запропонованим методом, не містить ямок травлення, є дзеркальною і може бути використана для виготовлення досконалих робочих елементів різноманітних напівпровідникових приладів.

На рис. 2 представлено спектри низькотемпературної (5 К) ФЛ нелегованих кристалів ZnSe після їх механічного шліфування (крива 1) та після хімічного травлення за допомогою ХМП (крива 2) та

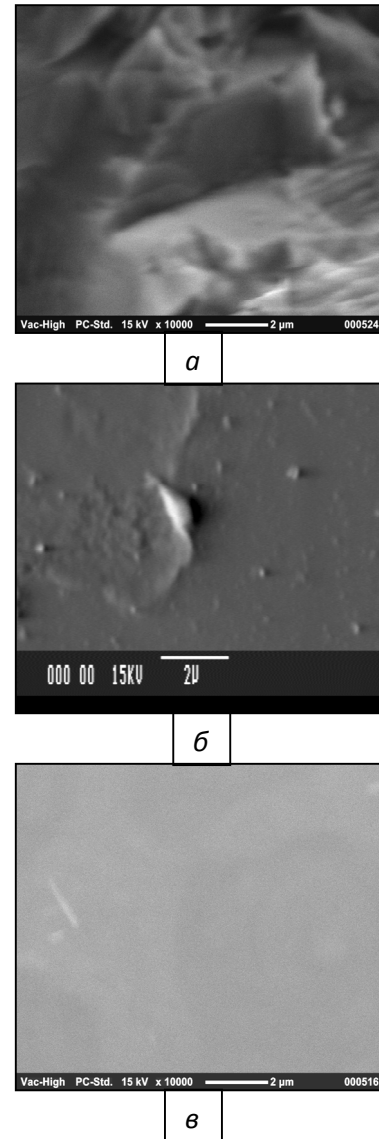


Рис. 1. Електронно-мікроскопічна фотографія поверхні кристалів: механічно шліфованих (а), після проведення ХМП (б) та після проведення ХДМ+ХДП (в).

ХМП+ХДП (крива 3).

Для механічно шліфованого кристала найбільш інтенсивною смугою є крайова ФЛ [5, 6], пов'язана з випромінюванням за участю донорно-акцепторних пар DAP_1 (2,697 eВ) (крива 1), з її фонними повтореннями $\text{DAP}_1\text{-1LO}$ (2,666 eВ) та $\text{DAP}_1\text{-2LO}$ (2,635 eВ). Згідно з літературними даними, в DAP_1 донорами можуть виступати неконтрольовані домішки VII групи, а акцепторами – неконтрольовані домішки V групи. Інтенсивність смуг ФЛ зв'язаних на акцепторах I_1 (2,780 eВ) та донорах I_2 (2,794 eВ) екситонів є відносно низькою, проте чітко детектується, що свідчить про високу якість зразка. В низькоенергетичній області спектру ФЛ спостерігаються дві безструктурні смуги DAP_2 ($E_{\text{max}} = 2,25 \text{ eВ}$) та DAP_3 ($E_{\text{max}} = 2,05 \text{ eВ}$), які в літературі пояснюються випромінювальною рекомбінацією донорно-акцепторних пар, створених фоновими (неконтрольованими) домішками. Згідно

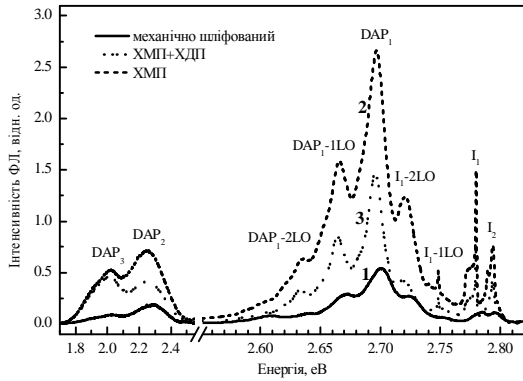


Рис. 2. Спектри низькотемпературної (5 К) фотолюмінесценції нелегованих кристалів ZnSe після їх механічного шліфування (крива 1) та після запропонованих двох стадій хімічного травлення за допомогою ХМП (крива 2) та ХМП+ХДП (крива 3).

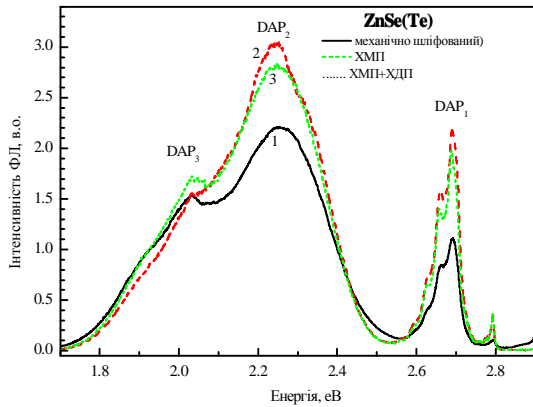


Рис. 3. Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T = 5$ К) кристалів ZnSe, легованих Te після їх механічного шліфування (крива 1) та після запропонованих двох стадій хімічного травлення за допомогою ХМП (крива 2) та ХМП + ХДП (крива 3).

[7] акцепторними центрами DAP_2 можуть бути Ag_{Zn} , а згідно [8] акцепторними центрами DAP_3 можуть бути Cu_{Zn} . Проведення хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування приводить до значного зростання інтегральної інтенсивності ФЛ (криві 2 і 3, відповідно), що свідчить про зменшення темпу безвипромінювальної поверхневої рекомбінації.

Показовим є збільшення інтенсивності ліній ФЛ, зумовлених екситонно-домішковими комплексами. Це вказує на значне покращення якості поверхні даних зразків. Загальна інтегральна інтенсивність ФЛ після обробки за допомогою хіміко-механічного полірування збільшується в 4,7 разів (інтегральна інтенсивність екситонної області при цьому збільшується в 5 разів). Важливо відмітити, що в результаті проведення хімічного полірування в два етапи (ХМП + ХДП) інтенсивність ФЛ дещо зменшилась (рис. 1, крива 3), хоча якість самої

поверхні при цьому покращилась (див. рис. 1). На нашу думку таке зменшення може бути зумовлене ідеальною дзеркальністю поверхні зразка, що приводить до збільшення коефіцієнту відбиття світла і відповідного зменшення поглинання збуджуючого ФЛ лазерного променя. Спектр низькотемпературної ФЛ пластини монокристалу ZnSe, легованого телуrom, наведено на рис. 3.

Для даного зразка спостерігається слабка лінія ФЛ екситонів, зв'язаних на донорах I_2 (2,793 eV) та відсутність лінії з екситонів, зв'язаних на акцепторах (I_1). В спектрі відносно високою інтенсивністю характеризується крайова ФЛ, пов'язана з випромінювальною рекомбінацією донорно-акцепторних пар DAP_1 (2,692 eV), з її фононними повтореннями DAP_1-1LO (2,661 eV) та DAP_1-2LO (2,629 eV) (рис. 3). Проте, на відміну від нелегованих кристалів ZnSe (рис. 2), домінуючою смугою є низькоенергетична смуга DAP_2 з положенням максимуму при 2,25 eV (напівширина $H = 0,21$ eV) та менш інтенсивна смуга DAP_3 з положенням максимуму 2,02 eV (напівширина $H = 0,24$ eV). Це означає, що в кристалах ZnSe(Te) значно більша концентрація домішок Ag та Cu, ніж в нелегованих кристалах ZnSe. Зростання інтегральної інтенсивності ФЛ ZnSe(Te) в результаті ХМП та ХМП+ХДП (для DAP_1 інтенсивність ФЛ зростає вдвічі) свідчить про істотне покращення стану поверхні кристалів ZnSe (значне зменшення безвипромінювальних втрат).

Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції пластини монокристалу ZnSe, легованого алюмінієм, представлено на рис. 4.

Для даного зразка характерним є відсутність ліній ФЛ вільних та зв'язаних екситонів. Домінуючою в спектрі є крайова ФЛ DAP_1 пов'язана з випромінюванням мілких донорів та акцепторів ($E_{max} = 2,684$ eV) [9], а низькоенергетична область ФЛ (1,8 – 2,4 eV) характеризується надзвичайно низькою

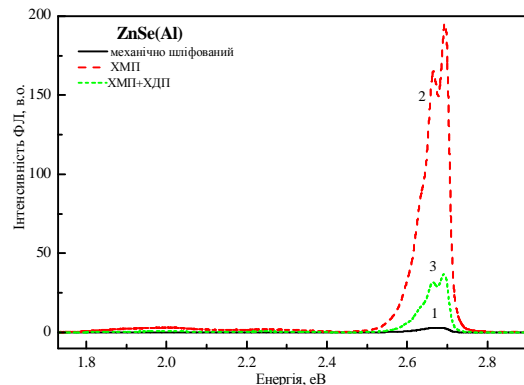


Рис. 4. Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T = 5$ К) кристалів ZnSe, легованих Al після їх механічного шліфування (крива 1) та після запропонованих двох стадій хімічного травлення за допомогою ХМП (крива 2) та ХМП+ХДП (крива 3).

інтенсивністю, тобто для кристалів ZnSe(Al) концентрація неконтрольованих домішок Ag і Cu значно менша, ніж для кристалів ZnSe(Te). Отримані результати наводять на думку, що неконтрольовані домішки Ag і Cu привносяться в ZnSe разом з легуючою домішкою телуру.

Висновки

Вивчено закономірності процесів механічної обробки (струнної та дискової різки, шліфування абразивами різної природи, механічного полірування) монокристалів нелегованого та легovanого ZnSe.

Вперше показано, що застосування H₂O₂ як окисника в складі бромвиділяючих розчинів H₂O₂ – HBr – етиленгліколь сприяє утворенню поліруючих травників, які доцільно застосувати для хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування нелегованого і легovanого ZnSe. Запропоновані травильні суміші менш токсичні та більш технологічні в порівнянні з відомими для напівпровідників типу A^{II}B^{VI} бромвмісними травниками та дозволяють уникати застосування елементарного бром. Вони діють надзвичайно м'яко, однорідно і рівномірно, мають більший термін зберігання, є більш зручними і безпечними у використанні за рахунок меншої токсичності.

Використання запропонованої методики полірування суттєво (в 5 разів) збільшує інтегральну інтенсивність низькотемпературної ФЛ за рахунок зменшення безвипромінювальних втрат на поверхні цинк селеніду, що свідчить про формування високоякісної поверхні підкладок та підтверджується даними електронної мікроскопії.

Встановлено, що для нелегованих монокристалів ZnSe домінуючим є випромінювання в області

екситонно-домішкових комплексів та донорно-акцепторних пар, пов'язаних з мілкими донорами та акцепторами. Виявлено, що легування монокристалів ZnSe домішками телуру та алюмінію призводить до гасіння ФЛ в екситонній області спектру. При цьому для монокристалів ZnSe(Al) домінуючим є випромінювання, пов'язане з мілкими Д-А-парами (2,5–2,7 еВ), а для ZnSe(Te) – з глибокими Д-А-парами (1,8–2,4 еВ), причому інтегральна інтенсивність ФЛ ZnSe(Te) є найвищою з усіх досліджуваних зразків.

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;

Стратійчук І.Б. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;

Будзуляк С.І. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук;

Кравцова А.С. – аспірант ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України;

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України;

Галкін С.М. – старший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, кандидат технічних наук;

Калитчук С.М. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук;

Корбутяк Д.В. – доктор фізико-математичних наук, професор ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України;

Демчина Л.А. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] Sankar N., Ramachandran K., Sanjeeviraja C. Growth and characterization of ZnSe and phosphorus-doped ZnSe single crystals // *J. Cryst. Growth*, 235, pp. 195-200 (2002).
- [2] Y. Okuno, H. Tamura, T. Maruyama. *Wet treatment adapted for mirror etching ZnSe* // US Patent № 5,445,706, Aug 29, (1995).
- [3] Б.В. Гринев. *Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе* / Б.В. Гринев, В.Д. Ръжиков, В.П. Семиноженко –К. Наукова думка, 446 с. (2007).
- [4] А. С. Кравцова, З. Ф. Томашик, І. Б. Стратійчук, В.М. Томашик, С.М. Галкін, С.М. Калитчук. Розробка ефективних методик механічної і хімічної обробки поверхні нелегованих та легованих кристалів ZnSe // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-5)* – Одеса (Україна) С. 145 (2012).
- [5] Optical characterization of native defects in ZnSe substrate / K. Yoshino, H. Mikami, K. Imai et. al // *Physica B.* – 2001. – V. 302–303. – P. 299–306.
- [6] P.J. Dean Pair spectra and “Edge emission” in zinc selenide / P.J. Dean, J.L. Merz // *Phys. Rev.* **178**, pp. 1310-1318 (1969).
- [7] P.J. Dean Comparison of MOCVD-grown with conventional II-VI materials parameters for EL thin films / P. J. Dean // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **81**, pp. 625-646 (1984).
- [8] Эволюция фононной неравновесности в монокристаллическом ZnSe при гелиевых температурах / А. И. Шарков, Т. И. Галкина, В. С. Кривобок и др. // *Физика твердого тела.* **48**(9), сс. 1666–1669 (2006).
- [9] J.F. Wang. Behaviors of group Va elements in ZnSe / J. F. Wang, C. B. Oh, M. Isshiki // *J. Cryst. Growth.* **297**, pp. 95-99 (2006).

Z.F. Tomashyk¹, I.B. Stratiychuk¹, S.I. Budzulyak¹, A.S. Kravtsova¹,
V.M. Tomashyk¹, S.M. Galkin², O.O. Sosnytska², S.M. Kalytchuk¹,
D.V. Korbutyak¹, L.A. Demchyna¹

Influence of Mechanical and Chemical Treatments of Surface on Low-Temperature Photoluminescence Spectra of Znse Crystals

¹*V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine, e-mail: ztomashyk@gmail.com*

²*Institut scintillation materials NAS of Ukraine, Lenin Av., 60, Harkiv, 61001*

Compositions of polishing solutions for undoped and doped ZnSe single crystal and methods of receiving mirror polished surface by chemical etching with bromine emerging solutions H₂O₂-HBr-ethylene glycol have been developed. Using the proposed technique significantly (in 5 times) increases the integrated low temperature PL intensity by reducing of nonradiative losses at the surface of zinc selenide, which indicates the formation of high-surface substrates, has been found.

Low-temperature (T = 5 K) photoluminescence spectra of crystals have been studied, specific PL bands in the exciton and impurity regions of the spectrum have been identified, intensity and energy position dependences of photoluminescence lines depending from type of dopant material and method of mechanical and chemical processing of these materials have been analyzed.