

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИЗОЭЛЕКТРОННОЙ ПРИМЕСИ ТЕЛЛУРА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $ZnS_{1-x}Te_x$

А.М. Ахемян, В.И. Козловский

Исследованы катодолюминесцентные характеристики твердого раствора $ZnS_{1-x}Te_x$ в зависимости от температуры отжига кристаллов. Полученные экспериментальные данные интерпретируются на основе кластерного представления о распределении компонент твердого раствора.

Твердый раствор $ZnS_{1-x}Te_x$ привлекает большое внимание исследователей в связи с возможностью использования данного материала в ряде приборов оптоэлектроники и, в частности, в электролюминесцентных панелях [1]. До сих пор физические свойства $ZnS_{1-x}Te_x$ интерпретировались на основе представления о статистическом распределении компонент твердого раствора в соответствующей подрешетке. В настоящей работе сообщаются результаты исследования данного соединения, которые не могут быть объяснены в рамках статистической модели.

В работе исследовались монокристаллы твердого раствора $ZnS_{1-x}Te_x$ с $x = 2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$, определенным оптическими методами в соответствии с работами [2, 3]. Кристаллы выращены методом химического транспорта в водороде [4], обеспечивающим высокую объемную однородность, которая контролировалась по низкотемпературным спектрам люминесценции.

Из исходного монокристалла были вырезаны четыре образца: первый служил контрольным, второй отжигался в течение четырех часов при температуре 800 °С, третий и четвертый — в течение четырех суток при температуре 600 °С. Кроме того, четвертый образец подвергался дополнительному отжигу в течение 30 минут при температуре 1050 °С, т.е. при температуре, близкой к температуре роста исходного кристалла (1100 °С). Скорость охлаждения образцов после отжига была не менее 50 град/мин, исходного монокристалла — 10 град/мин.

Спектры низкотемпературной катодолюминесценции (температура 40 К, ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока электронного пучка 0,1 А/см²) этих образцов, полученные с приотворенных после отжигов сколов, представлены на рис. 1. В спектрах наблюдаются одновременно две линии излучения. Первая, с максимумом 400 нм — линия излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на изолированных атомах теллура (линия Te_1). Вторая, с максимумом 470 нм — линия излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на парах атомов теллура, являющихся ближайшими соседями в подрешетке халькогенида (линия Te_2) [3]. Наибольшее отношение интенсивности линии Te_1 к интенсивности линии Te_2 наблюдается у исходного кристалла (кривая 1). У кристаллов, подверженных отжигу при $T = 800$ °С (кривая 4) и $T = 600$ °С (кривая 3), это отношение уменьшилось приблизительно в два раза, а у кристалла, который затем подвергался еще отжигу при $T = 1050$ °С, соотношение интенсивностей линий Te_1 и Te_2 восстановилось и почти сравнялось с данным соотношением у исходного кристалла (кривая 2). Интегральный квантовый выход катодолюминесценции не зависел от условий отжига и был одинаков для всех образцов.

Легко показать, что соотношение интенсивностей линий Te_1 и Te_2 при уровнях возбуждения, далеких от насыщения, прямо пропорционально соотношению концентраций этих центров, поэтому естественно связывать наблюдаемые изменения соотношения интенсивностей этих линий с изменениями концентраций соответствующих центров после температурной обработки кристаллов. Этот экспериментальный результат не может быть объяснен в рамках статистического рассмотрения, когда концентрации центров Te_1 и Te_2 зависят только от общей концентрации теллура. Для его объяснения использовалась кластерная модель распределения компонент твердого раствора, которая была применена в [5] для интерпретации фоновых спектров твердых растворов $A^{III}B^V$. Так же как и при статистическом рассмотрении, она предполагает, что в твердом растворе $A_xB_{1-x}C$ вероятность нахождения в произвольном узле соответствующей

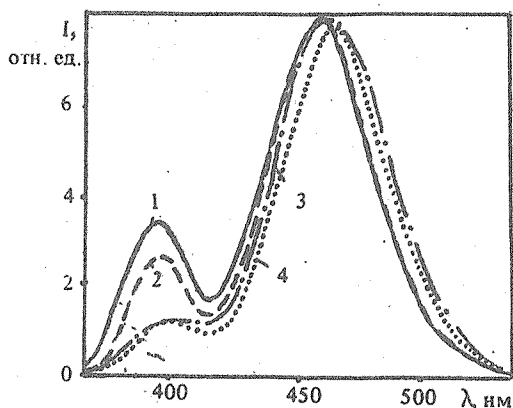


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции монокристаллов $ZnS_{1-x}Te_x$: исходного (1) и отожженных при $600^\circ C$, а затем при $1050^\circ C$ (2), при $600^\circ C$ (3) и при $800^\circ C$ (4); $x = 0,002 - 0,01$.

подрешетки атома А равна x . Вероятность нахождения в соседнем узле этой подрешетки такого же атома А при статистическом рассмотрении пропорциональна x , а в кластерной модели — $x + \beta(1 - x)$, где β — параметр кластерности, который определяется из условия минимума свободной энергии твердого раствора при данной температуре. В расчете учитываются упругие взаимодействия, возникающие из-за различия в постоянных решеток бинарных соединений, образующих твердый раствор [5]. Таким образом, при кластерном рассмотрении распределение атомов твердого раствора зависит не только от состава, но и от температуры его образования.

Расчет концентраций x_1 центров Te_1 и x_2 центров Te_2 при двух значениях общей концентрации x теллура в кристалле $ZnS_{1-x}Te_x$, находящемся в термодинамическом равновесии при различных значениях температуры T

Таблица 1

	Статистическая теория	Кластерная теория			
$x = 10^{-2}$					
T	при всех T	$1100^\circ C$	$800^\circ C$	$600^\circ C$	$20^\circ C$
x_1	$0,88 \cdot 10^{-2}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$
$x - x_1$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \cdot 10^{-2}$	$0,99 \cdot 10^{-2}$
$x_2 = 0,5(x - x_1)$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,125 \cdot 10^{-2}$	$0,18 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$
x_1/x_2	14,9	12,3	6	3,6	0,02
$(x_1/x_2)_T = 1100^\circ C (x_1/x_2)_T^{-1}$	1	1	2	3,4	615
$x = 0,2 \cdot 10^{-2}$					
T	при всех T	$1100^\circ C$	$800^\circ C$	$600^\circ C$	$20^\circ C$
x_1	$0,193 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$	$0,182 \cdot 10^{-2}$	$0,178 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
$x - x_1$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^{-3}$	$0,192 \cdot 10^{-2}$
$x_2 = 0,5(x - x_1)$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$
x_1/x_2	55	38	20	16,2	0,08
$(x_1/x_2)_T = 1100^\circ C (x_1/x_2)_T$	1	1	2	2,4	450

В рамках этой модели проводился расчет распределения атомов теллура в твердом растворе $ZnS_{1-x}Te_x$ для различных температур и концентраций теллура $x = 10^{-2}$ и $0,2 \cdot 10^{-2}$ в предположении, что концентрации центров $Te_1 (x_1)$ и $Te_2 (x_2)$ значительно больше концентрации центров, состоящих из большего числа атомов теллура. Данные расчета приведены в таблице 1. После отжига при температуре $800^\circ C$ отношение концентраций центров Te_1 и Te_2 уменьшается приблизительно вдвое по сравнению с отношением этих концентраций у исходного кристалла, выращенного при температуре $1100^\circ C$, что хорошо согласуется с нашими спектральными измерениями. После отжига при температуре $600^\circ C$ согласно расчету это изменение должно было составлять 2,5 – 3,5, но в эксперименте оно несколько меньше. Наблюдаемое различие мы связываем с тем, что в случае отжига при $600^\circ C$ кристалл не успел прийти в термодинамическое равновесие, поскольку при этой температуре значительно замедляется диффузия, являющаяся основным процессом перераспределения компонент твердого раствора.

В табл. 1 даны также результаты расчета для комнатной температуры, которые показывают, насколько сильно могут измениться оптические свойства твердого раствора, если кристалл придет в термодинамическое равновесие при этой температуре, например, вследствие процессов радиационно-стимулированной диффузии. Поэтому процессы кластеризации необходимо учитывать при анализе временных изменений свойств приборов на основе твердых растворов и, в частности, их деградационных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller G.O. et al. Pat. 205780, DDR, 1981.
2. Abdel-Kader A., Bryant F.J., Hogg J.H.C. Phys. St. Sol. (a), 81, 333 (1984).
3. Heimbrod W., Goede O. Phys. St. Sol. (b), 135, 795 (1986).
4. Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин Ю.В. ФТТ, 28, 3313 (1986).
5. Kakimoto K., Katoda J. Jap. J. Appl. Phys., 24, 122 (1985).

Поступила в редакцию 6 апреля 1988 г.