

На правах рукописи

Чан Конг Кхань

**НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА
ЦИНКА**

05.27.06 - технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2016 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева на кафедре химии и технологии кристаллов

Научный
руководитель

Доктор химических наук, профессор
Аветисов Игорь Христофорович,
заведующий кафедрой химии и технологии
кристаллов Российского химико-
технологического университета
имени Д. И. Менделеева

Официальные
оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Иванов Юрий Михайлович,
старший научный сотрудник лаборатории №5
Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова Российской академии наук

Кандидат химических наук,
Кочурихин Владимир Владимирович,
заведующий лабораторией материалов элек-
тронной техники и оптики Институт общей фи-
зики им. А.М. Прохорова Российской академии
наук

Ведущая организация:

Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б. Н. Ельцина

Защита состоится «06» июня 2016 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева на <http://diss.muctr.ru/>

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

Актуальность темы

В настоящее время при создании современных устройств фотоники и электроники на базе неорганических кристаллических материалов все большее внимание уделяется контролю за примесно-дефектным состоянием материалов на уровне единичных атомов и их ассоциатов. Наличие в кристаллических твердых веществах собственных точечных дефектов (СТД) обуславливается термической разупорядоченностью при температурах отличных от 0 К. Когда речь идет о сложных полупроводниковых соединениях, состоящих из двух и более элементов, атомарные дефекты и кластеры на их основе (дефектов нестехиометрии) образуются из-за различий коэффициентов распределения каждого из компонентов в сосуществующих при синтезе кристалла фазах.

Современные аналитические методы позволяют детектировать примеси в концентрациях на уровне 10^{-10} - 10^{-12} г/г. Для некоторых приложений в области наноэлектроники именно такие уровни концентраций являются критическими. И уже имеется целый ряд материалов, для которых достигнут уровень чистоты 7N-8N в промышленных масштабах.

При этом в кристаллических материалах на базе химических соединений типичные концентрации СТД на уровне 10^{-5} - 10^{-7} г/г могут существенным образом влиять на электрофизические, оптические, люминесцентные и другие структурно-чувствительные свойства материалов для фотоники и электроники. И если для анализа примесных элементов имеется целый ряд высокочувствительных методов (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и плазмой тлеющего разряда, вторично-ионная масс-спектрометрия), то для контроля концентрации СТД в высокочистых кристаллических материалах в настоящее время не существует общепринятых рутинных методов анализа. Как правило, речь идет о специализированных методиках, позволяющих измерять концентрацию СТД в каком-то одном классе химических соединений. Однако трудности в разработке технологий особо чистых веществ с контролируемо управляемым примесно-дефектным состоянием объясняются не только аналитическими проблемами. Необходимо наличие фундаментальных данных о фазовых диаграммах химических соединений, полученных на препаратах с примесной чистотой не хуже 6N.

Исследования селенида цинка продолжаются уже более 50 лет. Селенид цинка используется для создания рентгеновских детекторов, прозрачных окон для мощных лазеров ИК диапазона. При легировании d-элементами монокристаллы селенида цинка демонстрируют перспективные лазерные характеристики в ближнем и среднем ИК диапазонах. Однако, несмотря на столь длительные исследования данного соединения, единое мнение о взаимосвязи между типом, концентрацией СТД

и термодинамическими параметрами синтеза кристаллического селенида цинка к настоящему моменту не сложилось. Так, например, данные о положении границы области гомогенности ZnSe со стороны избытка селена отсутствуют, со стороны избытка цинка данные, приводимые разными авторами, могут отличаться на два порядка.

Одной из причин таких разногласий может быть различная примесная чистота исследуемых материалов. За последние 20-30 лет ситуация в этом направлении существенно изменилась в лучшую сторону: расширились возможности количественного определения сверхнизких концентраций примесных элементов, что позволило разрабатывать технологии материалов с пониженным содержанием примесей. Именно поэтому необходимы новые исследования нестехиометрии селенида цинка с использованием высокочистых препаратов, которые позволят разрешить сложившиеся разногласия. И подобные исследования необходимо продолжать до тех пор, пока дальнейшее снижение концентраций примесей не будет приводить к изменению термодинамически равновесных концентраций STD.

На кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева на протяжении последних 40 лет ведутся исследования по нестехиометрии полупроводниковых соединений, включая оксиды щелочно-земельных металлов, соединения $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. К моменту постановки настоящей работы был разработан ряд уникальных методик определения концентраций сверхстехиометрических компонентов в вышеописанных бинарных кристаллических соединениях.

В связи с этим обстоятельством актуальность исследований в области примесно-дефектного состояния материалов на основе высокочистого кристаллического селенида цинка в зависимости от условий синтеза, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантом РФ 15-13-10028 «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона на основе халькогенидов цинка, легированных d- элементами» и Министерства образования и науки РФ RFMEFI57714X0146.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы явилось решение актуальной проблемы контроля примесно-дефектного состояния кристаллов и тонких пленок высокочистого селенида цинка со структурой сфалерита (*s*-ZnSe) для полупроводниковых и оптических структур.

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**:

- Разработана методика определения концентрации сверхстехиометрического селена в нестехиометрических кристаллических препаратах селенида цинка.

- Установлена взаимосвязь между условиями синтеза, примесно-дефектным состоянием и люминесцентными свойствами высокочистого кристаллического селенида цинка.
- Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых, НИИ «Материаловедения»), и установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.
- Экспериментально изучена возможность получения однофазных пленок нелегированного селенида цинка с контролируемой нестехиометрией толщиной 90-200 нм на неподогреваемую стеклянную подложку методом вакуумного термического испарения.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

- Впервые прямым физико-химическим методом изучена растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита в условиях $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ и $S_{s-ZnSe}V$ равновесий.
- Предложен механизм дефектообразования в номинально чистых и легированных кристаллах s -ZnSe, согласно которому при растворении Se в s -ZnSe образуются преимущественно электрически неактивные ассоциаты вакансий в подрешетке цинка. При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением температуры и увеличением парциального давления пара селена. Данный механизм может быть применим для описания процессов дефектообразования при растворении халькогена в халькогенидах кадмия и цинка.
- Экспериментально установлено, что широкая полоса фотолюминесценции 2,00-2,10 эВ (590-610 нм) связана с наличием вакансионных дефектов в подрешетке цинка, которые могут формироваться, как за счет растворения сверхстехиометрического селена, так и примеси хлора.
- Экспериментально показано, что методом вакуумного термического испарения возможно осаждение однофазных пленок нелегированного селенида цинка толщиной 90-230 нм на неподогреваемую стеклянную подложку, с прозрачностью свыше 80 % в видимом диапазоне спектра, пригодные для создания p - n перехода за счет регулирования отклонения от стехиометрии.

Практическая значимость работы

- Разработана методика определения концентрации сверхстехиометрического селена в нестехиометрических кристаллических препаратах селенида цинка со структурой сфалерита с пределом определения 10^{-7} моль избыточного Se/моль ZnSe.

– Получены данные справочного характера о растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита.

– Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ им. Г. Г. Девярых РАН, НИИ «Материаловедения»), и установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, вторично-ионная масс-спектрометрия, рентгено-флюоресцентный зондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, спектродетекторный анализ, подтвержденных результатами теоретических расчетов.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, и анализов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по получению кристаллов и тонких пленок селенида цинка, их примесному анализу методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), сканирующей электронной микроскопии и рентгено-флюоресцентному зондовому анализу¹, фотолюминесцентным характеристикам образцов выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCG-17) (11-16 August 2013, Warsaw, Poland), 12-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (1-4 октября 2013 г. Саранск), 2-ом Симпозиуме 7-ой школы молодых ученых. «Новые высокочистые материалы» (29-30 октября 2013 г., Нижний Новгород), IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2013 (29 октября-1 ноября 2013 г., Москва), 13-ой Международной научной конференции-

¹ Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр коллективного пользования научным оборудованием им. Д. И. Менделеева»

школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (7-10 октября 2014 г. Саранск), E-MRS 2015 Spring Meeting, Symposium K: Transport and photonics in group IV-based nanodevices (11 – 15 May 2015 Lille, France), XV конференции и VIII школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26-29 мая 2015 г., Нижний Новгород), 5th European Conference on Crystal Growth, ECCG5 (9-11 September 2015, Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy), XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015» (24 - 27 ноября 2015 г. Москва).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 работы – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации – 117 страниц, включая 49 рисунков, 19 таблиц и библиографию, содержащую 122 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиту, обоснованы надёжность и достоверность результатов. Приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлены основные физико-химические свойства селенида цинка. Проведен анализ литературных данных о Р-Т-х диаграмме системы Zn-Se, а также нестехиометрии фазы селенида цинка со структурой сфалерита. При этом отмечено, что данные о границе области гомогенности ZnSe, представленные в литературе, не содержат информации о растворимости селена в селениде цинка.

Критически рассмотрены методы выращивания монокристаллов селенида цинка и показано, что к настоящему времени успешно выращивают монокристаллы диаметром до 500 мм среднего качества, а высококачественные кристаллы с плотностью дислокаций ниже 10^3 шт/см² и FWHM на уровне 14" получают диаметром до 50 мм. Исследования спектрально-люминесцентных характеристик материалов на основе кристаллического селенида цинка, в большей части, связаны с изучением влияния легирующих примесей. Информация о взаимосвязи между параметрами люминесценции и СТД ограничена полуколичественными данными.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методические аспекты диссертационной работы. В главе приведены условия очистки порошкообразного селенида цинка вакуумной пересублимацией.

Методами МС-ИСП (по 64 примесям) и ВИМС (по 67 примесям) было установлено, что чистота промышленного порошкового препарата производства «ЭЛМА» (г. Зеленоград) составляла 99,99701 мас.% (МС-ИСП) / 99,99858 мас.% (ВИМС). Однако этот препарат содержал до 5 мас.% фаз непрореагировавших цинка и селена. Поэтому данный порошковый препарат подвергали пересублимации в динамическом вакууме, после чего конечная чистота однофазного препарата составила 99,99920 мас.% (МС-ИСП) / 99,99971 мас.% (ВИМС).

Изучение нестехиометрии фазы s -ZnSe осуществляли методом «замороженных равновесий» с последующим определением концентрации избыточного компонента методом «извлечения». Синтез проводили в условиях высокотемпературных моно- (S_s -ZnSe $L_{(Se)}V$) и бивариантных (S_s -ZnSe V) равновесий. Количество цинка или селена, выделившегося в результате «извлечения» избыточного компонента в процессе неизотермического отжига определяли методом МС-ИСП.

Согласно теории метода «извлечения» относительное количество «извлеченного» из препарата компонента, характеризует его нестехиометрию, если остаточная концентрация сверхстехиометрического компонента в препарате существенно меньше количества «извлеченного» компонента. Условия «извлечения» сверхстехиометрического Zn из s -ZnSe были определены ранее на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ имени Д. И. Менделеева.

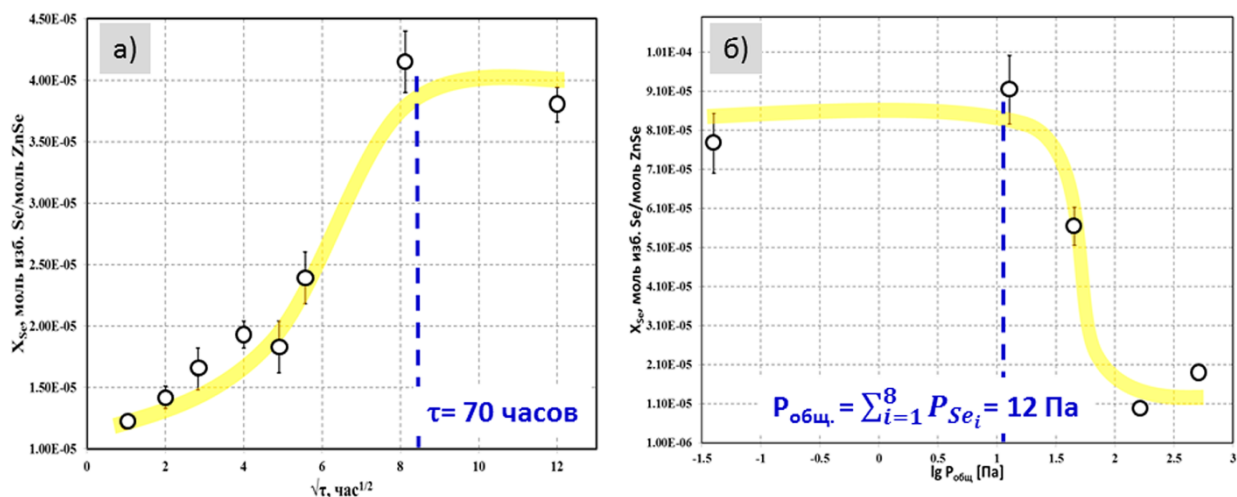


Рис. 1. Зависимость относительного количества «извлеченного» селена от а) времени отжига на различных препаратах при $T=773$ К и $p_{Se_2} = 29,6$ Па; б) давления пара селена.

Определение условий «извлечения» сверхстехиометрического Se из ZnSe,

проведенное в настоящей работе, показало, что при концентрациях свыше 10^{-7} моль изб. Se/моль ZnSe из препарата извлекается >95 отн.% сверхстехиометрического Se при $T = 773$ К, $P_{Se} < 12$ Па и длительности отжига свыше 70 часов (рис. 1).

Также в данной главе описаны методики определения примесного состава методами МС-ИСП и ВИМС, методика измерения спектров фотолюминесценции и оптического пропускания кристаллических препаратов на основе селенида цинка, методика исследования морфологии тонких пленок.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования нестехиометрии селенида цинка и анализу кристаллических препаратов на его основе, изготовленных в организациях Российской Федерации.

Нестехиометрия селенида цинка Граница области гомогенности фазы s -ZnSe была исследована в условиях моновариантного равновесия $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ в интервале температур 850-1173 К (Рис. 2).

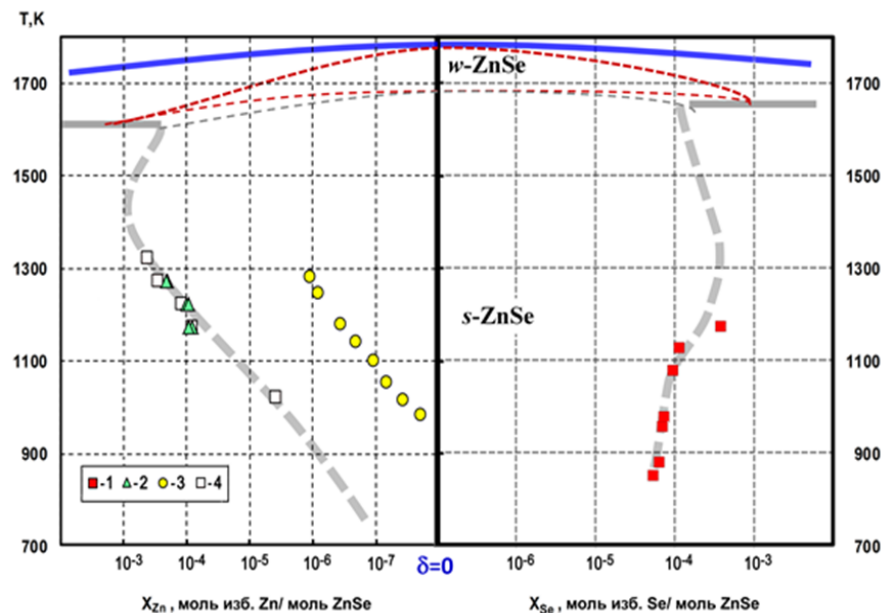


Рис. 2. Область гомогенности ZnSe и предполагаемая схема полиморфного перехода «вюрцит–сфалерит» Okada (1996): 1 – данные настоящей работы; 2 - Kareiva A.(1993); 3 - Зорин А.В.(2003); 4 - Smith F.T.J (1969) –расчет по данным электрофизических измерений.

Экспериментально установлено, что область гомогенности ZnSe включает в себя стехиометрический состав. При этом солидус носит ретроградный характер как со стороны избытка Zn, так и Se.

Растворимость сверхстехиометрического селена в селениде цинка при изменении его парциального давления $\lg X_{Se} = f(P_{Se_2})$ исследовали, синтезируя препараты s -ZnSe в условиях бивариантного равновесия $S_{s-ZnSe}V$ при температурах 963 К, 1078 К и 1173 К. Результаты определения растворимости селена в нестехиометрическом s -ZnSe приведены на Рис. 3.

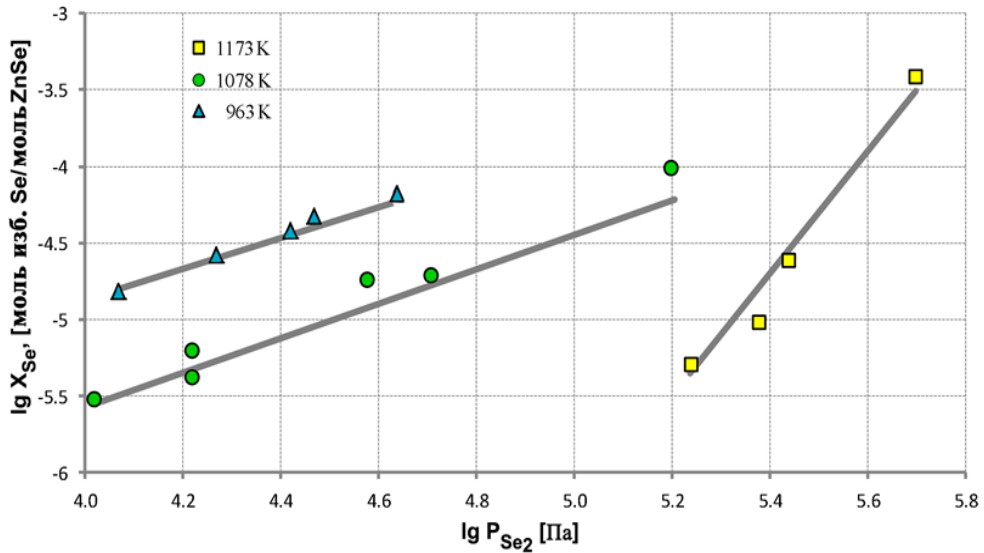
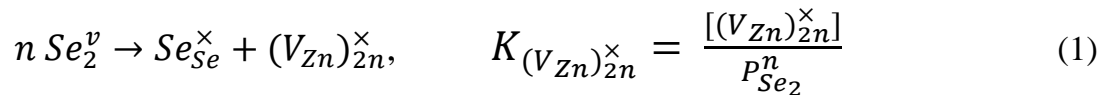


Рис. 3. Изотермические зависимости растворимости избыточного селена в селениде цинка от давления пара селена: точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (2).

Для описания полученных данных по растворимости селена в *s*-ZnSe был предложен вакансионный механизм дефектообразования согласно реакции (1).



где n может принимать значения $\frac{1}{2}, 1, 2, \dots, 4$.

При этом концентрация избыточного селена $X_{\text{Se}}^{\text{uzb.}}$ в *s*-ZnSe определяется выражением:

$$X_{\text{Se}}^{\text{uzb.}} = \sum_{i=1}^k (2n_i \cdot P_{\text{Se}_2}^{n_i} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R})) \quad (2)$$

Анализ полученных данных по растворимости селена в *s*-ZnSe показал, что реакция (1) является экзотермической. При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением температуры и увеличением парциального давления пара селена. Базовые значения энтальпии и энтропии образования ассоциированного дефекта $(\text{V}_{\text{Zn}})_{2n}^{\times}$ составили $\Delta H_{(\text{V}_{\text{Zn}})_{2n}^{\times}} = -115,56 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{(\text{V}_{\text{Zn}})_{2n}^{\times}} = -295,15 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Инкременты, определяющие приращение энтальпии и энтропии при увеличении размера ассоциата по уравнениям (3), равны $\delta h = -116,40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\delta s = -532,1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

$$\Delta H_n = \Delta H_{(\text{V}_{\text{Zn}})_{2n}^{\times}} + \delta h \cdot \frac{n-1}{n}; \quad \Delta S_n = \Delta S_{(\text{V}_{\text{Zn}})_{2n}^{\times}} + \delta s \cdot \frac{n-1}{n} \quad (3)$$

Приращение происходит не прямо пропорционально, а с нарастающим уменьшением по мере увеличения степени ассоциирования n (см. ур. (3)). Экспериментальные данные удалось адекватно описать, допустив, что по мере повышения температуры происходит увеличение размера кластера – степени ассоциации

вакансий от $n=2$ до $n=8$. То есть при повышении температуры увеличивается степень разупорядочения в кристаллах, что согласуется с гипотезой Френкеля о вакансионном механизме разупорядочения по мере приближения кристалла к плавлению. При этом под приближением к плавлению в данном случае следует понимать не только повышение температуры, но и продвижение системы от бивариантного равновесия к моновариантному.

Исследования кристаллических препаратов ZnSe, изготовленных в организациях Российской Федерации

В настоящее время высокочистые кристаллические препараты ZnSe с содержанием основного вещества $>99,99$ мас.% подпадают под эмбарго, поэтому был проведен анализ примесной чистоты и нестехиометрии кристаллических препаратов, изготовленных в следующих организациях Российской Федерации: ЗАО НИИ «Материаловедения» (г. Зеленоград), Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН и НИТУ «МИСиС» (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики кристаллических препаратов ZnSe,
изготовленных в организациях РФ

Материал	Метод изготовления	Год	Основное вещество, мас. %	$X_{Me(Se)}^{изб.}$, моль изб. Me(Se)/ моль Cd(Zn)Se	Изб. компонент
<i>НИТУ «МИСиС»</i>					
Поликристалл	многократная пересублимация в вакууме	1991	99,9979	$(5,30 \pm 0,29) \cdot 10^{-7}$	Zn
<i>ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН</i>					
Поликристалл (А)	CVD	2013	99,9981	$(1,17 \pm 0,43) \cdot 10^{-6}$	Zn
Поликристалл (Б)	CVD	2014	99,9968	$(6,39 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$	Zn
<i>НИИ «Материаловедения» (г. Зеленоград)</i>					
Монокристалл $\varnothing 50$ мм $l=30$ мм	Давыдов-Марков (пересублимация)	2013	99,9970	$(5,17 \pm 0,35) \cdot 10^{-7}$	Zn
Монокристалл $\varnothing 50$ мм $l=100$ мм	Бриджмен $P_{стат}=100$ атм Графитовый тигель	2014	99,9862	$(3,98 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	Se
Монокристалл $\varnothing 50$ мм $l=100$ мм	Бриджмен $P_{стат}=100$ атм Стеклоуглеродный тигель	2014	99,9948	$(4,84 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$	Se

Согласно проведенному анализу наиболее чистый материал (99,9981 мас.%) получают методом CVD в Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девя-тых РАН из него же в НИИ «Материаловедения» выращивают методом Давыдова – Маркова (пересублимацией) монокристаллы предельной для РФ чистоты 99,9970 мас.%, свободные от таких газообразующих примесей как кислород и углерод.

В ходе исследования было установлено, что кристаллические препараты *s*-ZnSe (будь то моно- или поликристаллы), получаемые из паровой фазы, содержат сверхстехиометрический Zn, в то время как кристаллы, выращиваемые из расплава, содержат сверхстехиометрический Se.

В связи с актуальностью разработки высокопроизводительного метода выращивания кристаллов селенида цинка для детекторов терагерцового диапазона, кристалл *s*-ZnSe, выращенный из расплава под высоким давлением, был подвергнут детальному анализу: проводился анализ распределение примесей и сверхстехиометрических компонентов по объему выращенного кристалла при его диаметре 50 мм и длине цилиндрической части 100 мм (рис.4).

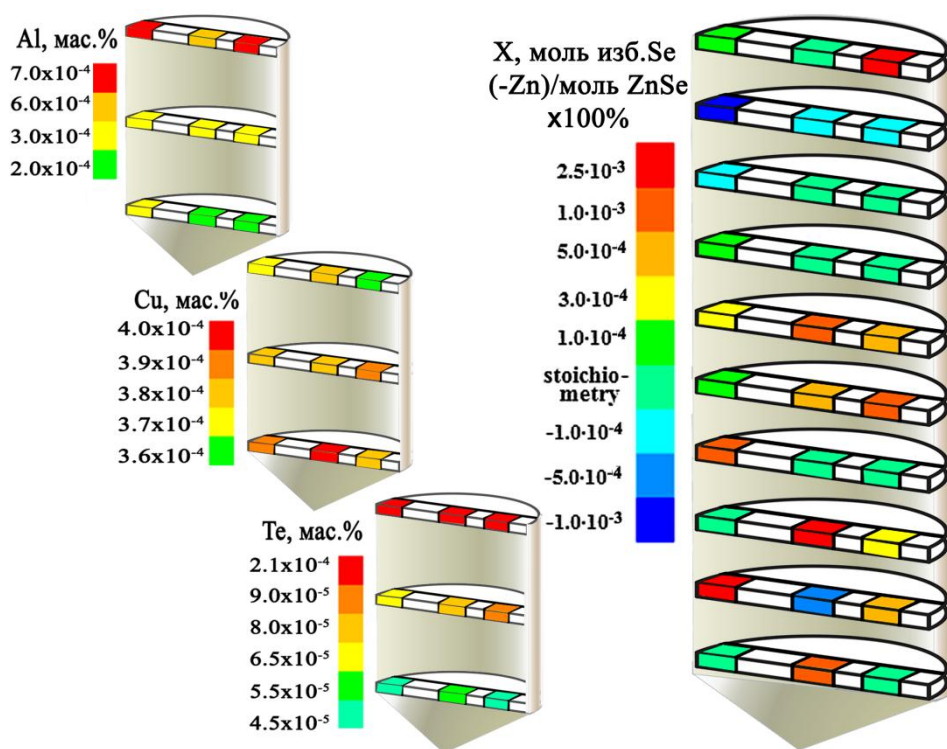


Рис. 4. Распределение примесей Al, Cu, Te и сверхстехиометрических компонентов в кристалле ZnSe, выращенного из расплава под давлением $P_{Ar}=100$ атм в НИИ МВ (г.Зеленоград).

Установлено, что примеси Al, Cu и Te были основными примесями в кристалле. При этом примеси легких химических элементов (например, Al) концентрировались в верхней части слитка. Медь, как типичный представитель примесей со средней молекулярной массой, была распределена почти однородно. Теллур, представляющий собой изоморфную селену примесь, концентрировался в верхней части слитка: его концентрация возрастала в 5 раз от конической начальной части к

концу слитка. Анализ нестехиометрии различных частей кристалла показал, что большая часть кристалла содержала сверхстехиометрический селен. Наблюдали несколько случайных выбросов избыточного цинка, в основном, в верхней части слитка. При этом концентрация сверхстехиометрического селена в нижней части слитка была на порядок выше концентраций основных примесей. Небольшая часть кристаллического цилиндра была близка к стехиометрическому составу.

Исследования люминесценции кристаллических препаратов s-ZnSe

С целью исследования влияния нестехиометрии ZnSe на его свойства были изучены спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллических препаратов ZnSe с различной нестехиометрией. Измерение спектров ФЛ кристаллических препаратов s-ZnSe проводили при температуре 300 К (рис.5).

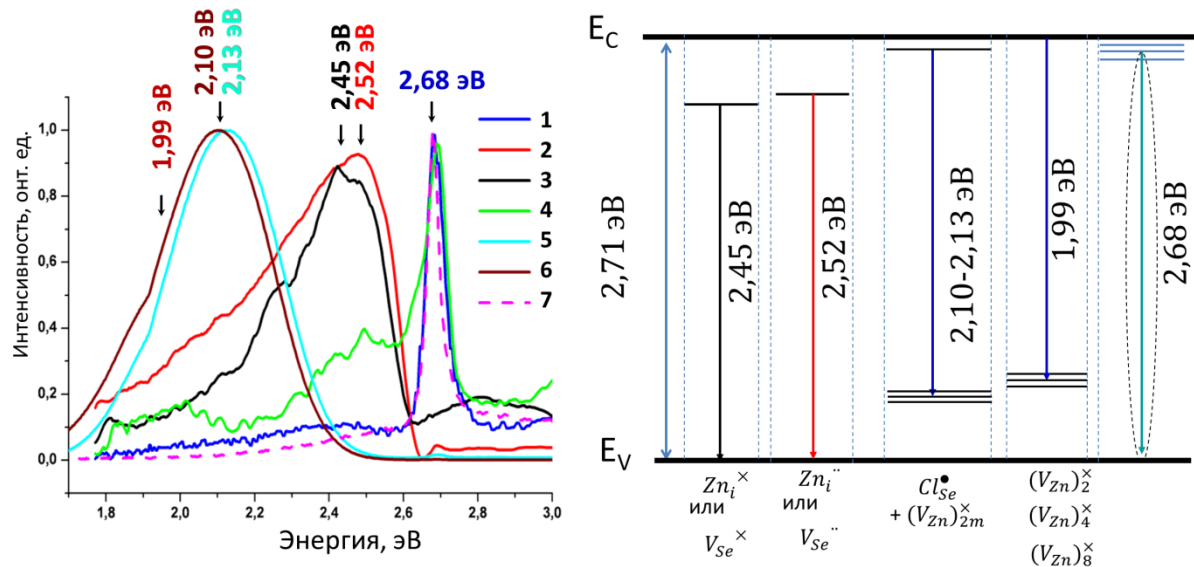


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 370$ нм) и энергетические уровни дефектов в запрещенной зоне кристаллического ZnSe при 300 К:

1 – пересублимированные поликристаллы; **2** – CVD-ZnSe (А) непосредственно после синтеза; **3** – CVD-ZnSe (Б) непосредственно после синтеза; **4** – CVD-ZnSe (Б) после извлечения избыточного компонента; **5** – кристалл, выращенный из расплава при высоком давлении в графитном тигле; **6** – кристалл, выращенный из расплава при высоком давлении в стеклогуглеродном тигле; **7** – кристалл, выращенный из газовой фазы методом Давыдова-Маркова.

Установлено, что пересублимированный (1) и извлеченный (4) препараты s-ZnSe характеризуются экситонным пиком (2,68 эВ). Наличие избыточного селена приводит к появлению полосы при 1,99 эВ, а избыточный цинк дает сложный спектр с основным максимумом при 2,45 эВ. При этом согласно данным анализа фотолюминесценции мы имели дело с обратимым процессом синтеза нестехиометрического препарата, когда после синтеза получали полосу 1,99 эВ, характеризующую избыток селена, а после процедуры «извлечения» возвращались к спектру с

экситонным пиком, который указывал на то, что препарат имел состав близкий к стехиометрическому.

Анализ спектров ФЛ кристаллов показало, что у кристалла, выращенного из паровой фазы (7) и пересублимированного поликристалла (1) наблюдается экситонный пик 2,68 эВ с FWHM 0,04 эВ и 0,06 эВ, соответственно. Кристаллы, выращенные из расплава, характеризуются ФЛ с максимумом в области 2,10 эВ (6) и 2,13 эВ (5) (FWHM 0,35 эВ) и плечом при энергии около 2 эВ, которые могут быть связаны с примесью хлора и сопоставимым с ним по концентрациям сверхстехиометрическим селеном, образующим набор ассоциированных вакансионных дефектов в подрешетке цинка по реакции (1). Поликристаллы CVD-ZnSe имеют сложный спектр ФЛ, при этом основные пики соответствуют энергиям 2,45 эВ (3) и 2,52 эВ (2). Согласно измерениям нестехиометрии эти пики связаны с отклонением от стехиометрии в сторону избытка Zn в CVD-ZnSe препаратах.

В четвертой главе диссертации исследована возможность использования нестехиометрического ZnSe в качестве материала прозрачной транзисторной матрицы, формируемой на непогреваемую подложку, для OLED технологий.

Тонкие пленки ZnSe осаждали на непогреваемые стеклянные и кварцевые подложки методом вакуумного термического испарения. Для управления составом напыляемой пленки использовали специальный испаритель, который позволял независимо контролировать температуру сублимации селенида цинка и цинка (Рис. 6а).

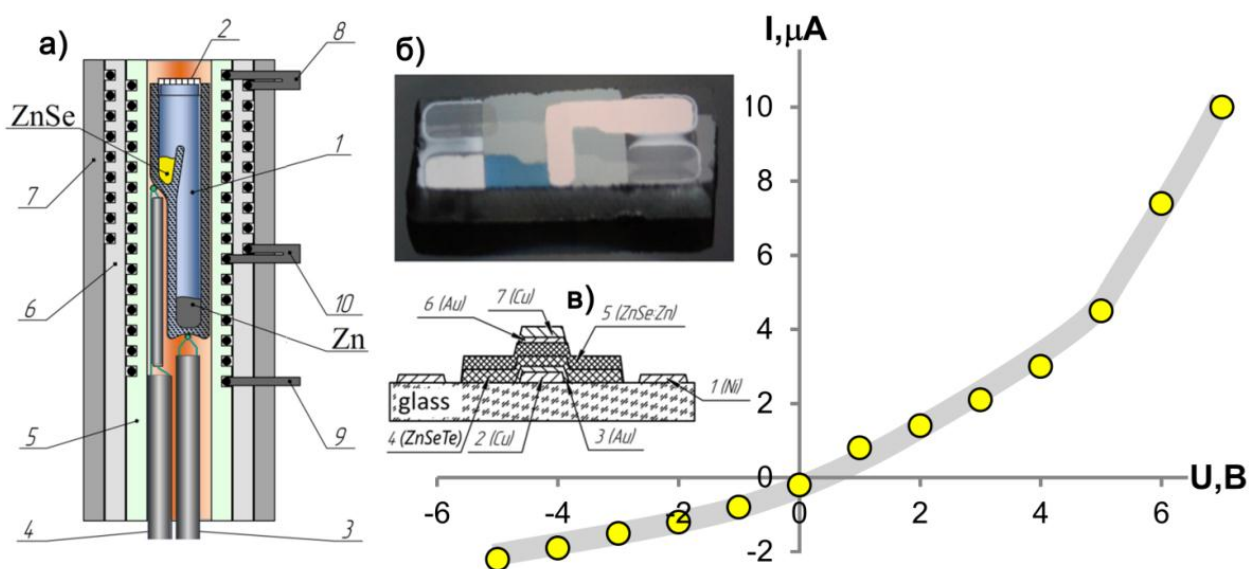


Рис. 6. Схема двухзонного высокотемпературного коаксиального испарителя (а), фотография (б) и топология (в) диодной структуры и ее вольт-амперная характеристика.

Анализ образцов с помощью СЭМ показал, что на поверхности пленки формировались сферические капли селена (Рис.7а). При этом пленки обладали *p*-типом проводимости. По мере увеличения давления пара цинка в процессе напыления количество капель уменьшалось (рис.7б) и в итоге были получены пленки, свободные

от капель, которые имели концентрацию селена $x_{Se}^{изб.} = 1,14 \times 10^{-4}$ и обладали n -типом проводимости.

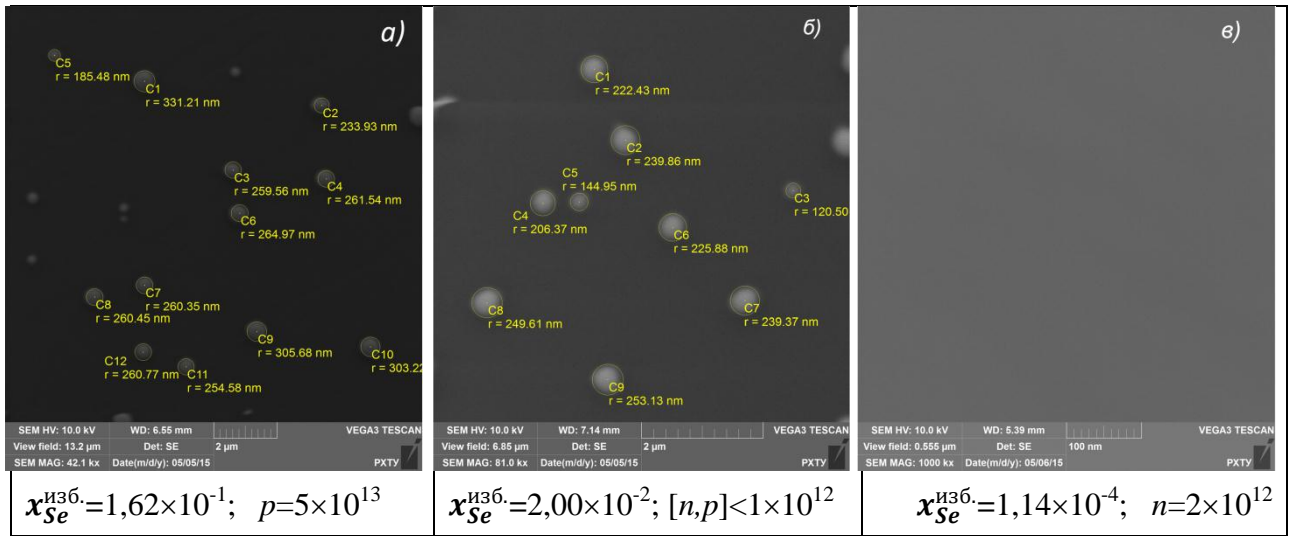
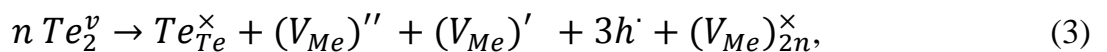


Рис. 7. СЭМ изображения пленок ZnSe, напыленных при $T_{ZnSe} = 1143$ К и $T_{Zn} = 273$ К (а), 696 К (б) и 713 К (в) на «холодные» стеклянные подложки с указанием концентраций избытка селена (мол. доля) и свободных носителей заряда ($см^{-3}$).

Для формирования прозрачной пленки p -типа проводимости без капель ее легировали теллуром (10 ат.%). Таким образом, используя комбинацию пленок нестехиометрического ZnSe n -типа и пленку $ZnSe_{0,9}Te_{0,1}$ p -типа проводимости была получена диодная структура (рис.6б), которая характеризуется низким значением токов из-за высокого удельного сопротивления слоев (Рис.6в).

В пятой главе диссертации освещены вопросы дефектообразования в нелегированных кристаллах соединений $A^{II}B^{VI}$. На основании полученных данных о растворимости Se в s -ZnSe и предложенного механизма дефектообразования был проведен анализ возможности применения данного механизма для описания растворимости халькогенов в соединениях $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита. В качестве объектов анализа были использованы, помимо s -ZnSe, s -CdTe и s -ZnTe.

Согласно предложенному механизму с учетом образования ионизированных дефектов растворение халькогена в анализируемых соединениях протекало по следующей реакции



где n может принимать значения $1/6, 1/4, 1/2, 1, 2, 4$.

Обработка массива экспериментальных данных по 167 точкам позволила рассчитать термодинамические параметры образования различных типов дефектов в фазах ZnSe, ZnTe и CdTe со структурой сфалерита (табл. 2).

Термодинамические параметры реакций образования различных дефектов в сфалеритных модификациях ZnSe, ZnTe, CdTe.

Фаза	Термодинамический параметр	Тип дефекта					
		$(V_{Me})''$	$(V_{Me})'$	$(V_{Me})_1^x$	$(V_{Me})_2^x$	$(V_{Me})_4^x$	$(V_{Me})_8^x$
<i>s</i> -ZnSe (963-1173 К)	ΔH , Дж·моль ⁻¹				-115560	-173760	-202860
	ΔS , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹				-295,15	-561,19	-694,22
<i>s</i> -ZnTe (750-1363 К)	ΔH , Дж·моль ⁻¹	48421				36500	
	ΔS , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	-55,16				-298,3	
<i>s</i> -CdTe (698-1207 К)	ΔH , Дж·моль ⁻¹		6700			-120900	
	ΔS , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹		-95,9			-114,8	

Было установлено, что для всех анализируемых фаз увеличение степени ассоциации дефекта приводит к росту экзотермического характера реакции дефектообразования. Причем, если ионизированные дефекты в *s*-ZnTe и *s*-CdTe образуются по эндотермической реакции, то переход к нейтральным ассоциатам приводит, либо к смене знака энтальпии реакции дефектообразования (в случае *s*-CdTe), либо к уменьшению энтальпии реакции образования ассоциированных дефектов (в случае *s*-ZnTe).

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Прямым физико-химическим методом изучена растворимость селена в нестехиометрическом *s*-ZnSe, со структурой сфалерита, в условиях $S_{s-ZnSe}V$ и $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ равновесий в интервале температур 850-1173 К и давлений пара селена $1 \times 10^4 - 5,01 \times 10^5$ Па. При этом линия солидус носит ретроградный характер как со стороны избытка Zn, так и Se. Установлено, что во всем исследованном интервале температур область гомогенности включает в себя стехиометрический состав: максимальная растворимость селена в ZnSe составляет $3,76 \times 10^{-4}$ моль изб. Se/моль ZnSe при 1173 К.
2. Предложен механизм дефектообразования в номинально чистых и легированных кристаллах *s*-ZnSe, согласно которому при растворении Se в *s*-ZnSe по экзотермической реакции образуются преимущественно электрически неактивные дефекты – $2n$ -кратно (n – целое число) ассоциированные вакансии в подрешетке цинка $(V_{Zn})_{2n}^x$. Энтальпии и энтропии реакций дефектообразования ассоциированных дефектов вакансионного типа описываются простым выражением вида $E_n = E_{min} + \delta E \times \frac{n-1}{n}$, учитывающим энтальпию или энтропию образования минимального ассоциата (E_{min}) и приращение ($\delta E \times \frac{n-1}{n}$), определяемое размером ассоциата (n). При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением темпера-

туры и увеличением парциального давления пара селена. Данный механизм может быть применим для описания процессов дефектообразования при растворении халькогена в халькогенидах кадмия и цинка.

3. Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ им. Г. Г. Десятых РАН, НИИ «Материаловедения»), и установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.

4. Экспериментально установлено, что полоса фотолюминесценции 2,10 эВ (590 нм) связана с наличием вакансионных дефектов в подрешетке цинка, которые могут формироваться, как за счет растворения сверхстехиометрического селена, так и в результате легирования кристаллов примесью хлора.

5. Экспериментально показано, что методом вакуумного термического испарения возможно осаждение однофазных пленок нелегированного селенида цинка толщиной 90-230 нм на неподогреваемую стеклянную подложку, с прозрачностью свыше 80 % в видимом диапазоне спектра, пригодных для создания *p-n* перехода за счет регулирования отклонения от стехиометрии.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Avetissov I., **Khan Chan**, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 686–690. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003.
2. I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, **Tran Khanh** Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds // Cryst. Res. Technol. 2015. V. 50. № 1. P. 93-100. DOI: 10.1002/crat.201400201.
3. I. Avetissov, **Tran Khanh**, R. Saifutyarov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, R. Avetisov, A. Davydov, S. Neustroev, N. Zhavoronkov Nonstoichiometry problems of ZnSe: From single crystals to nanofilms // Thin Solid Films. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.067. Available online 30 October 2015.
4. I. Avetissov, **Khan Chang**, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor // Book of Abstracts: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Poland. Warsaw. 11-16 August 2013. P. 390-391.
5. **Чан Кхань**, А.А. Давыдов, Н.В. Жаворонков, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, С. П. Кобелева, С.В. Неустроев, И.Х. Аветисов Нестехиометрия и люминесценция кристаллического селенида цинка 12-ая Международная научная конференция-

школа «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Россия. Саранск. 29-30 октября 2013 г. С. 135.

6. **Чан Кхань**, А.А. Давыдов, Н.В. Жаворонков, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, С. П. Кобелева, С.В. Неустроев, И.Х. Аветисов Нестехиометрия и люминесценция кристаллического селенида цинка Тезисы докладов 2-го Симпозиума 7-ой школы молодых ученых. Новые высокочистые материалы. Россия. Нижний Новгород. 29-30 октября 2013 г. С. 135.

7. **Чан Кхань**, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, С. П. Кобелева, И. Х. Аветисов Нестехиометрия и люминесценция кристаллического селенида цинка IX Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», 29 октября -1 ноября 2013 г. Москва, сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2013. Т. 27. № 3(162). С. 56-60.

8. **Чан Кхань**, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, И.Х. Аветисов. Растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка. // 13-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Россия. Саранск. 7-10 октября 2014 г. С. 83.

9. **Tran Khanh**, R. Saifutiarov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, R. Avetisov, A. Davydov, S. Neustroev, N. Zhavoronkov, I. Avetisov Nonstoichiometry problems of ZnSe: from single crystals to nanofilms // E-MRS 2015 Spring Meeting, Symposium K: Transport and photonics in group IV-based nanodevices. France. Lille. 11–15 May 2015. K-P 6.

10. **Чан Кхань**, Е.Н. Можевитина, А.В.Хомяков, Н.В. Жаворонков, В.П. Чегнов, В.А. Антонов, И.Х. Аветисов Нестехиометрия кристаллов ZnSe, выращенных из расплава при высоких давлений // Тезисы докладов XV конференции и VIII школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 26-29 мая 2015 г. С. 149.

11. **Khan Tran**, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, R. Avetisov, A. Davydov, V. Chegnov, V. Antonov, S. Kobeleva, N. Zhavoronkov, I. Avetisov Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from the melt at high pressures // 5th European Conference on Crystal Growth, ECCG5 9-11 September 2015, Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy, Abstracts Book S09-P11. DOI: 10.13140/RG.2.1.2634.3126.

12. **К.Х. Чан**, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, К.А. Потапова, В.Ю. Кролевецкая, И.Х. Аветисов. Растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка. // XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», 24 - 27 ноября 2015 г. Москва, сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2015. Т. 29. № 3(162). С. 56-60.

Заказ №

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева