РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdSe И ВЛИЯНИЕ ИХ ОТЖИГА В РАСПЛАВЕ Cd НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

GROWTH OF CdSe SINGLE CRYSTALS AND INFLUENCE OF THE SAMPLE ANNEALING IN Cd MELT ON ELECTRICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES

Константин СУШКЕВИЧ, ORCID: 0000-0003-3024-7947
Татьяна ГОГЛИДЗЕ, ORCID: 0000-0002-3727-7412
Серджиу ВАТАВУ, ORCID: 0000-0001-7328-126X
Наталья НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-1135-4256
Георге ГИЛЕЦКИЙ, ORCID: 0000-0002-0791-5567
Валентина НИКОРИЧ, ORCID: 0000-0002-5517-7618
Татьяна ЮРЬЕВА, ORCID: 0000-0002-4300-3055
Дмитрий НЕДЕОГЛО, ORCID: 0000-0002-5260-6712
Молдавский государственный университет

CZU: 535.37:621.315.592
e-mail: constantin.suschevici@usm.md

Хорошо известный метод экстракции примесей в раствор широко используется для очистки полупроводниковых соединений от быстро диффундирующих фоновых примесей. На практике он реализуется в процессе высокотемпературного отжига кристалла в расплаве одной из компонент бинарного соединения [1]. В данной работе исследовалась возможность очистки этим методом кристаллов CdSe от неконтролируемых примесей при отжиге их в расплаве кадмия. С этой целью были выращены монокристаллы CdSe как методом Бриджмена, так и методом физического переноса пара (ФПП) [2].

Реализация метода Бриджмена сводилась к следующему. Графитированная, эвакуированная кварцевая ампула, содержащая элементы Cd и Se, помещалась в вертикальную двухзонную печь, нагретую до температуры кипения селена (685°C). При этой температуре и непрерывном перемешивании содержимого ампулы посредством ее вибрации система выдерживалась в течение 24 часов с целью постепенного образования соединения CdSe. Затем температура печи повышалась до температуры кипения Cd (767°C) и выдерживалась еще 24 часа. Далее температура верхней части печи плавно повышалась до температуры на (15÷20)°C выше температуры плавления CdSe (1240°C). После прекращения вибрации включался механизм опускания ампулы со скоростью (2,5÷3,0) см/час. Рост кристалла начинался при достижении нижнего конусообразного конца ампулы температуры кристаллизации CdSe. В низкотемпературной части печи ампула со слитком выдерживалась при температуре T=800°C около 10 часов для лучшей гомогенизации

материала и снятия возможных механических напряжений. Далее ампула охлаждалась в режиме выключенной печи.

При выращивании монокристаллов CdSe методом ФПП температура в зоне шихты выбиралась из интервала (1060÷1080)°C, а в зоне роста – из интервала (1040÷1060)°C, и поддерживалась с точностью ±1°C. В качестве компонентов соединения использовались Cd марки „осч", предварительно пятикратно очищенный методом зонной перекристаллизации, и Se (99,999%).

Исследование дифракции рентгеновских лучей на селениде кадмия (рис.1), полученном как методом ФПП, так и методом Бриджмена, было проведено в конфигурации θ-2θ (предварительно подготовленных для исследования порошков CdSe) при использовании дифрактометра Panalytical Empyrean с рентгеновской трубкой, имеющей медный анод ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,54060 Å, $\lambda_{K\alpha2}$ = 1,54439 Å). Анализ дифрактограмм $\theta - 2\theta$показал, что дифракционная картина соответствует наличию только одной фазы – CdSe высокого структурного качества, имеющий гексагональную структуру (P63mc) и совпадающий с базой данных ICDD 04-006-1684. Используя метод Ритвельда [3], были определены параметры кристаллической решётки: a = 4,301 Å; b = 4,301 Å; c = 7,013 Å; α = β = 90°; γ = 120°.

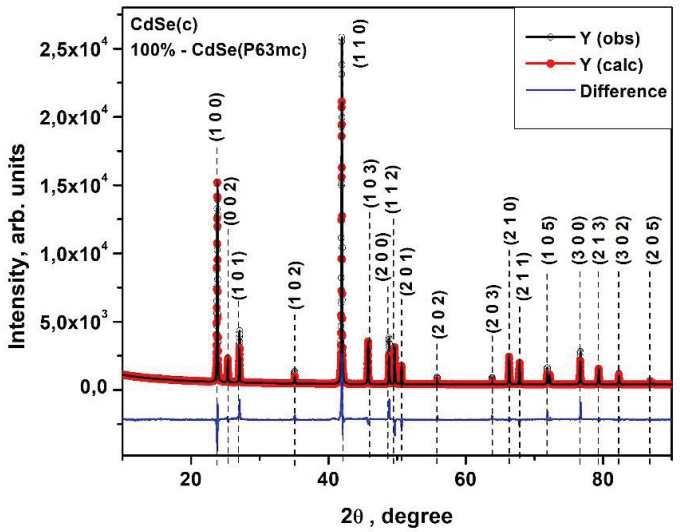


Рис.1. Типичная дифрактограмма селенида кадмия и её индексация для образцов, полученных как методом ФПП, так и методом Бриджмена, а также пример применения метода Ритвельда

В экспериментах по отжигу кристаллов CdSe образцы вырезались из монокристаллических блоков одного и того же слитка в виде параллелепипедов, механически шлифовались, химически полировались в травителе CrO_3:HCl в пропорции 1:1 и промывались дистиллированной водой. Cd и подготовленные образцы

CdSe в соотношении 7:1 загружались в очищенную кварцевую ампулу, которая затем вакуумировалась до 10^{-4} мм Hg. Процесс термообработки проводился при температурах (650÷680)°C в течение 100 часов. После окончания отжига ампула охлаждалась в печи до температур (450÷500)°C, затем вынималась из печи, и образец CdSe освобождался от Cd. Методом термозонда было установлено, что выращенные монокристаллы CdSe до и после их отжига обладают n-типом проводимости, поэтому для проведения исследования гальваномагнитных свойств на образцы наносились вплавлением омические индиевые контакты.

Проведенные при комнатной температуре измерения позволили установить, что выращенный по методу Бриджмена монокристалл CdSe характеризуется следующими параметрами:

$$\sigma = 4{,}5\ \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1};\ n = 2{,}5\cdot10^{16}\text{см}^{-3};\ \mu = 1050\ \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}.$$

После отжига этого образца в расплаве Cd его параметры приобрели следующие значения:

$$\sigma = 6{,}5\ \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1};\ n = 2{,}0\cdot10^{16}\text{см}^{-3};\ \mu = 1950\ \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}.$$

Наблюдаемый рост значения удельной электропроводности на фоне незначительного уменьшения концентрации электронов, но значительного роста их подвижности в отожженных образцах, свидетельствует об уменьшении количества рассеивающих центров, каковыми в исследованных монокристаллах могут быть фоновые примеси. Таким образом, можно констатировать, что отжиг кристаллов CdSe в расплаве Cd может приводить к их очистке от неконтролируемых примесей.

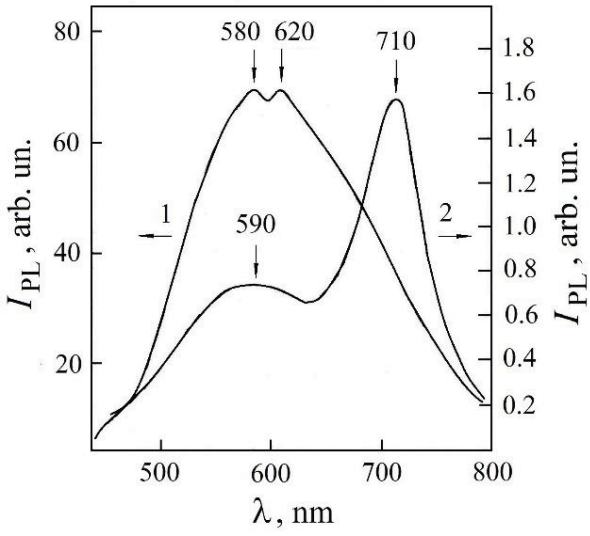


Рис.2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CdSe, выращенных по методу Бриджмена. T = 300K. Кривые: 1 – исходный, неотожженный кристалл, 2 – кристалл, отожженный в расплаве Cd

Люминесцентные характеристики полученных монокристаллов CdSe до и после их отжига в расплаве Cd измерялись при комнатной температуре в интервале длин волн от 450 нм до 800 нм при возбуждении лазерным излучением длиной волны 410 нм. На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов CdSe до (кривая 1) и после (кривая 2) отжига в расплаве Cd, электрические параметры которых приведены выше. Спектр исходного образца CdSe состоит из широкой структурной полосы с

максимумами в окрестности 580 нм и 620 нм. Установление природы компонентов этой полосы требует дополнительных исследований. Можно предположить, что за компоненту с максимумом при 620 нм ответственны межзонные переходы [4].

После отжига кристаллов в Cd резко уменьшается интенсивность коротковолнового излучения и появляется доминирующая по интенсивности полоса краевого излучения с максимумом вблизи 710 нм. Появление доминирующего краевого излучения в спектре ФЛ отожженного в расплаве Cd образца предполагает очистку CdSe от фоновых примесей.

***Литература*:**

1. NEDEOGLO, D. D., DANG HUY LAM, SIMASHKEVICH A.V. *The effect of Thermal Treatment and Doping on the Electrical Properties of Zinc Selenide*. În: Phys. Stat. Sol. (a), 1977, vol. 42, N2, pp. 675-679.
2. КОЛЕСНИКОВ, Н. Н. *Физико-химические и технологические основы получения кристаллов халькогенидов металлов, содержащих летучие компоненты.* / Докторская диссертация, Черноголовка, 2017.
3. RIETVELD, H.M. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.* În: J. Appl. Cryst., 1986, vol. 2(2), pp. 65-71.
4. КАЦАБА, А.В., ФЕДЯНИН, В.В., АМБРОЗЕВИЧ, С.А., и др. *Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции.* În: ФТП, 2013, т. 47, вып. 10, с. 1339-1343.

Данная работа выполнена при поддержке гранта PM: 20.80009.5007.12.