

Crystalline quality of silicon layer formed by FIPOS technology // J. of Crystal Growth. – 2 Oct. 1983. – Vol. 63, Issue 3. – P. 547–553. 12. *Isao Tsunodaa, 1, Ryo Matsuuraa, Masanori Tanakaa, Hajime Watakabeb, Toshiyuki Sameshimab and Masanobu Miyao. Direct formation of strained Si on insulator by laser annealing // Thin Solid Films. – 5 June 2006. – Vol. 508, Issues 1–2. – P. 96–98.* 13. *Maszara W.P. Wafer bonding: SOI, generalized bonding, and new structures // Microelectronic Engineering. – Aug. 1993. – Vol. 22, Issues 1–4. – P. 299–306.* 14. *Быстродействующие матричные БИС и СБИС. Теория и проектирование / Б.Н. Файзулаев, И.И. Шагурина, А.Н. Кармазинский и др.; Под общ. ред. Б.Н. Файзулаева и И.И. Шагурина. – М.: Радио и связь, 1989. – 304 с.* 15. *Chauhan Y.S., Anghel C. et al. A highly Scalable High Voltage MOSFET Model // J. Solid-State Electronics. – 2006. – Vol. 50. – P. 1801–1813.* 16. *Голота В.І., Козут І.Т. Керований автоемісійний кремнієвий катод субмікронних розмірів на основі структур кремній на ізоляторі // Матеріали XI Міжнар. конф. “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 211–212.*

УДК 548.522

О.В. Рибак

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізики

ВИРОЩУВАННЯ З ПАРОВОЇ ФАЗИ ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ PbI₂, ЛЕГОВАНИХ МАРГАНЦЕМ

Ó Рибак О.В., 2008

O.V. Rybak

VAPOR-PHASE CRYSTAL GROWTH AND PROPERTIES OF PbI₂ DOPED WITH MN

Ó Rybak O.V., 2008

Описана методика легування монокристалів PbI₂ марганцем під час росту з парової фази в закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду. Швидкість масоперенесення в системі і концентрація домішки в монокристалах визначаються двома факторами: концентрацією легуючого металу в шихті і температурою зони джерела. Встановлено вплив марганцю на низькотемпературні (5 К) екситонні спектри фотолюмінесценції (ФЛ) PbI₂.

A procedure of doping PbI₂ single crystals with Mn during vapor-phase growth in a closed system in the presence of excess iodine is described. The rate of mass transport in the system and the doping level of the crystals are shown to be governed by the dopant content in the source material and the source temperature. The effect of Mn doping on the low-temperature (5 K) exciton photoluminescence (PL) spectrum of PbI₂ is established.

Вступ

Легування широкозонних напівпровідників PbI₂ іонами перехідних металів з незаповненою 3d-електронною оболонкою становить значний науковий і практичний інтерес. Він пов'язаний з проявом у таких матеріалах цікавих фізичних явищ, таких, як реалізація магнітного зв'язаного полярону, гігантське спінове розщеплення та повертання площини поляризації [1–4]. В основі таких магнітоіндукованих явищ лежить процес взаємодії власних електронних збуджень з локалізованими спіновими моментами іонів з незаповненими 3d-оболонками.

Осадження з парової фази дає змогу одержати кристали достатніх розмірів, які не потребують додаткової механічної та хімічної обробки поверхні. Під час вирощування легованих монокристалів з парової фази в закритій системі основною проблемою є встановлення кореляції між кількістю введених у систему домішок і їх концентрацією в одержаних монокристалах. Не менш важливим є дослідження впливу домішок і технологічних режимів на ріст і структуру кристалів. Тому важливе місце у технології займає розроблення методики легування, яка забезпечує стабільність і відтворюваність одержаних результатів. У роботах [5,6] досліджено умови вирощування кристалів PbI_2 з парової фази в закритій системі при тиску парів надстехіометричного йоду. Легування дийодиду свинцю залізом і нікелем під час росту з парової фази описане у роботі [7]. Однак вирощування кристалів PbI_2 легованих марганцем з парової фази досліджено недостатньо.

Мета цієї роботи – дослідження впливу домішки марганцю на швидкість масоперенесення, якість кристалів і спектри фотолюмінесценції дийодиду свинцю.

Методика експерименту

Йодид марганцю (MnI_2) синтезували з окремих компонентів високого ступеня чистоти (вміст домішок не перевищував 10^{-5} ат. %). Зважені в стехіометричному співвідношенні компоненти завантажували у кварцову ампулу, яку вакуумували, запаювали і поміщали в піч з температурним градієнтом, у якій витримували 3–5 год. Під час синтезу йодиду марганцю температура зони джерела становила 1000–1200 К, зони кристалізації 700–750 К. Для підвищення чистоти синтезований йодид марганцю перезавантажували в попередньо очищену кварцову ампулу, яку після вакуумування і запаювання поміщали в піч з меншим температурним градієнтом 8–10 К/см. Синтезований та очищений йодид марганцю зберігали в евакуйованих ампулах до використання під час легування.

Під час дослідження масоперенесення у вакуумовану ампулу завантажували 2 г сплаву дийодид свинцю – йодид металу (вміст домішки у шихті 0,001–2 ат. %) або PbI_2 і йодид домішки у чистому вигляді (концентрація легуючого металу в системі 5–30 ат.%) та капіляр з йодом. Перед виконанням експериментів після відкриття капіляра з йодом ампулу поміщали в піч з градієнтом температури так, щоб вихідні компоненти розташовувались у низькотемпературній зоні в розплавленому стані і витримували 2 год. Це сприяло покращанню однорідності розподілу домішки у вихідному матеріалі. Відтак, ампулу встановлювали на температурний режим і витримували протягом 2–4 год. Після охолодження ампулу відкривали, відбирали кристали і зважували залишок вихідного матеріалу (сплаву).

Концентрацію марганцю у вихідному матеріалі і у вирощених кристалах визначали за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу.

Низькотемпературні спектри фотолюмінесценції досліджували в області основного екситонного переходу монокристалів PbI_2 . Фотозбудження зразків здійснювали за допомогою неперервного випромінювання He-Cd-лазера ($\lambda = 442,1$ нм). Спектральна ширина щілини становила 0,02 нм. Температурний режим під час вимірювань в області 5 К задавали за допомогою апробованої системи УТРЕКС.

Результати і їх обговорення

Ступінь легування монокристалів під час кристалізації з парової фази переважно визначається концентрацією домішки у вихідному матеріалі та температурами зони джерела і зони кристалізації. Але при значній концентрації домішки (дийодиду марганцю) у системі на її вміст у вирощених кристалах істотно впливає співвідношення між швидкостями масоперенесення PbI_2 і MnI_2 . Для дийодиду свинцю за відсутності домішок теоретично і експериментально досліджений вплив технологічних факторів на швидкість масоперенесення [6]. Для дийодиду марганцю виконане експериментальне дослідження масоперенесення за оптимальних технологічних умов одержан-

ня нелегованих монокристалів PbI_2 : температура зони джерела – 770 К, температура зони кристалізації – 650 К, тиск парів надстехіометричного йоду 8,5 кПа (потік PbI_2 – $4,5 \times 10^{-5}$ моль/(m^2c)), тривалість процесу вирощування 2–4 год. Встановлено, що швидкість масоперенесення MnI_2 на порядок нижча, ніж йодиду свинцю.

Дослідження легування виконували за вмісту марганцю у шихті від 0,001 до 30 ат. %. Визначали залежність швидкості масоперенесення PbI_2 і концентрації марганцю у вирощених монокристалах від вмісту легуючого компонента у шихті за оптимальних технологічних режимів одержання чистих монокристалів PbI_2 , а також від температури зони джерела за постійної концентрації домішки у шихті.

Встановлено, що за концентрації марганцю 0,001–0,1 ат. % у вихідному матеріалі величина масоперенесення того самого порядку, що і для нелегованих кристалів. Концентрація домішки у вирощених монокристалах змінюється пропорційно до їх вмісту у вихідному сплаві.

Під час концентрації марганцю у вихідному сплаві 0,1–0,5 ат.% масоперенесення дийодиду свинцю зменшується не більше ніж на 5 %, проте вміст домішок у монокристалах на порядок нижчий, ніж у шихті.

Результати досліджень у разі введення в систему Mn у межах від 0,5 до 30 ат. % наведені у табл. 1. У разі збільшення концентрації легуючої домішки потік PbI_2 зменшується в 1,5–2 рази, що, очевидно, пов'язане зі зростанням концентрації йодиду марганцю у паровій фазі. Концентрація домішок у монокристалах на порядок нижча, ніж у сплаві. По мірі зростання концентрації йодиду марганцю у сплаві зменшуються розміри кристалів і розширюється зона кристалізації за рахунок осадження полікристалічного матеріалу (в напрямі збільшення температури). Подальше збільшення вмісту легуючих домішок у сплаві (5–10 ат. %) призводить до зменшення величини масоперенесення у два рази і появи чітко вираженої другої зони кристалізації в області температур 670–770 К. У температурній зоні 630–660 К осаджується полікристалічний матеріал з вмістом легуючого компонента ≈ 2 ат. %.

Таблиця 1

Легування PbI_2 марганцем (MnI_2)

№	Mn , ат. % (у сплаві),	Потік речовини $\times 10^{-5}$ моль/(m^2c)	Характеристика
1	0,5	4,45	Монокристали площею 10×1 мм ² . Вміст марганцю $\approx 0,01-0,02$ ат. %
2	2	4,06	Кристали площею 5×1 мм ² . Вміст марганцю 0,1 ат. %
3	5	1,9	Кристали площею 2×1 мм ² . Вміст марганцю $\approx 0,2$ ат.
4	10	1,16	Монокристали відсутні. Осадження полікристалічного матеріалу у двох температурних зонах 630-660 і 670-770 К. Вміст марганцю у полікристалах 2 ат. %
5	25	0,81	Осадження полікристалічного матеріалу в двох температурних зонах.
6	30	0,77	У зоні 630–660 К відсутній матеріал. Над зоною джерела осаджуються полікристали.

Підвищення температури зони джерела до 1020–1090 К сприяло збільшенню величини масоперенесення і кристалізації в інтервалі температур 640–660 К невеликих за розмірами монокристалів з вмістом марганцю до 10 ат. % (концентрація домішки у шихті 30 ат. %).

Рентгеноспектральний мікроаналіз показав, що під час використання як джерела випаровування сплавів з вмістом легуючого компонента у діапазоні 1–5 ат. %, домішки в монокристалах розподілені нерівномірно.

Під час дослідження масоперенесення у разі випаровування з окремих джерел (PbI_2 і MnI_2) встановлено, що йодид марганцю взаємодіє з PbI_2 в зоні джерела. Взаємодія йодидів істотно змінює швидкість масоперенесення і ускладнює керування легування. Тому дослідження легування і впливу марганцю на масоперенесення PbI_2 можливе лише під час використання як джерела випаровування сплаву PbI_2 - MnI_2 .

Для чіткого пояснення процесів, які відбуваються при легуванні монокристалів PbI_2 марганцем, необхідно дослідити склад парової фази системи дийодид свинцю – йодид марганцю.

Дослідження екситонних спектрів домішкових напівпровідників становить особливий інтерес, оскільки висока чутливість форми лінії екситонної люмінесценції і динаміка її зміни до різного роду неідеальностей кристалічної ґратки дають змогу отримати достовірну інформацію про мікропроцеси, які відбуваються в кристалі. Отже, з одного боку, за допомогою домішок можна моделювати різні недосконалості кристалічної структури, а з іншого – концентрацію і тип домішки легко контролювати.

Типові низькотемпературні ($T=5\text{ K}$) спектри ФЛ легованих зразків, при різних концентраціях марганцю показані на рис. 1. У разі збільшення вмісту марганцю від 0,001 до 0,01 ат. % відбувається зсув максимуму екситонної смуги у короткохвильову область на 1,2 нм. Інтенсивність смуги зменшується у чотири рази. Напівширина екситонної смуги збільшується майже вдвічі (від 24 до 39 меВ) у разі збільшення концентрації легуючого компонента.

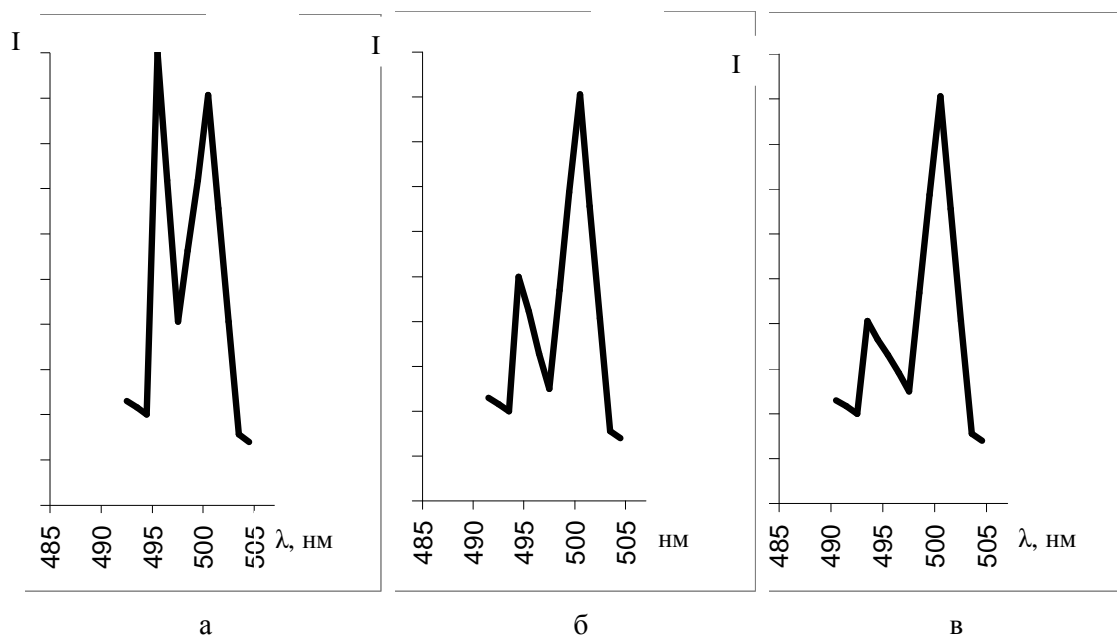


Рис. 1. Спектри ФЛ кристалів PbI_2 , легованих марганцем до концентрацій 0.001 (а), 0.005 (б), 0.01 ат.%(в). ($T=5\text{ K}$)

У табл. 2 наведені спектральні характеристики смуги екситонного випромінювання у разі легування марганцем. З одержаних результатів очевидно, що параметри екситонної смуги змінюються монотонно, але нелінійно. Коефіцієнт концентраційного зсуву $dE/dN=5\text{ меВ}$. Велику величину коефіцієнта концентраційного зсуву смуги можна пояснити великою різницею ширин заборонених зон вихідних компонентів (ширина забороненої зони в PbI_2 становить 2,5 еВ, а в MnI_2 – 4,5 еВ), а також “катионним” характером екситонів у PbI_2 (вершина валентної зони і дно зони провідності утворені орбіталями катіонів)[1]. Нелінійність концентраційного зсуву dE/dN з прогином вниз можна пояснити частковим невпорядкованим заміщенням атомів, що сприяє виникненню неперіодичної складової внутрікристалічного потенціалу типу “білий шум” [1, 4].

Для детального опису причини нелінійності залежностей $H/2(N)$ і $E(N)$ та значень відповідних коефіцієнтів (dE/dN , $d(H/2)/dN$), необхідний конкретний розрахунок впливу легування на параметри екситонних смуг

Таблиця 2

Параметри смуг екситонної люмінесценції легуваних монокристалів

Тип домішки	N, ат. %	λ , нм	H/2, меВ	I, в.о.	dE/dN, меВ	d(H/2)/dN, меВ
Mn	0,001	495,2	24	1	5	15
	0,005	494,3	26,5	0,38		
	0,01	494	39	0,25		

Примітка. H/2 – напівширина, λ – спектральне положення максимуму, I – відносна інтенсивність сигналу, dE/dN – коефіцієнт концентраційного зсуву, d(H/2)/dN – коефіцієнт концентраційного розширення.

Висновки

Встановлено, що для легування монокристалів PbI_2 марганцем під час росту з парової фази як джерело випаровування доцільно використовувати сплав діюдиду свинцю з йодидом домішки відповідного процентного складу. Уведення в систему PbI_2-I_2 марганцю у діапазоні концентрацій 0,001–0,5 ат. % практично не впливає на швидкість масоперенесення (зменшення потоку речовини до 5 %). У разі зростання концентрації металу від 0,1 до 0,5 ат. % вміст домішки у монокристалах стає на порядок нижчим. Збільшення вмісту домішок у вихідному сплаві від 1 до 30 ат. % знижує швидкість масоперенесення у 2–3 рази, зменшуються кількість і розміри монокристалів аж до осадження полікристалічного матеріалу. Концентрація легуючого металу в кристалах на порядок нижча, ніж у сплаві. Для отримання монокристалів PbI_2 легуваних Mn до концентрацій порядку процентів, необхідно підвищити температуру зони джерела на 100–200 К.

Легування PbI_2 марганцем у діапазоні концентрацій 0,001–0,01 ат. % призводить до зменшення інтенсивності та нелінійного зростання ширини екситонної смуги в низькотемпературних спектрах фотолюмінесценції.

1. Бродин М.С., Блонский И.В., Ницович Б.М., Ницович В.В. *Динамические эффекты в многокомпонентном газе квазичастиц.* – К.: Наук. думка, 1990. – 176 с. 2. Schieber M., James R.B., Lund J.C. *at al. State of the art of wide-band-gap semiconductor nuclear radiation detectors // Nuovo cim. A.* – 1996. – Vol. 109, № 9. – P. 1253–1260. 3. Van der Valk H., Meertens P., Haas C. *Electron paramagnetic resonance of divalent V, Mn, Co, in single crystals of CdI₂ and PbI₂ // Phys. State Sol.(b).* – 1978. – Vol. 87, № 1. – P. 137–148. 4. Балтрамеюнас Р., Герасимас Е., Деркач Б. и др. *Экситонные спектры структур с естественными квантовыми ямами $Pb_{1-x}Mn_xI_2 / PbI_2$ // Физ. тверд. тела.* – 1989. – Т. 31, № 9. – С. 285–288. 5. Рыбак О. В., Курило И. В. *Анализ равновесного состава паровой фазы системы $Pb - I_2$ // Неорган. материалы.* – 2002. – Т. 38, № 7. – С. 880–882. 6. Рыбак О.В., Курило И.В. *Исследование массопереноса в системе $Pb - I_2$ // Неорган. материалы.* – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1015–1019. 7. Рыбак О.В., Лунь Ю.О., Бордун И.М., Омелян М.Ф. *Получение и свойства кристаллов PbI_2 , легированных железом или никелем // Неорган. материалы.* – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 1272–1276.