



DEFECTOSCOPIA CATODOLUMINESCENTĂ A SEMICONDUCTORILOR II-VI

Mihail NAZAROV, UTM

1. Introducere

Printre materialele grupei II-VI cu banda interzisă largă, ZnS și ZnSe își găsește un număr crescător de aplicații în calitate de cristal gazdă de dopare pentru provocarea luminescenței în diapazonul spectral albastru.

Problemele termice ale fizicii materialelor devin extrem de importante în legătură cu necesitatea de îmbunătățire a calității și siguranței materialelor supuse tratamentului termic. Este recunoscut că proprietățile fizice ale cristalului, în particular cele mecanice, electrice, optice și luminescente, depind de acțiunile asupra materialului, mai ales de dopare și de tratamentul termic. Odată cu creșterea accesibilității materialelor noi, procesul de formare a dislocațiilor s-a schimbat esențial. Pentru perfecționarea prezicerii performanței unui material și a estimării timpului lui de serviciu sunt necesare mai multe informații despre variațiile proprietăților cristalelor drept rezultat al tratamentului termic în diferite medii.

În ultimii ani au fost publicate rezultate noi privind utilizarea Bi ca dopant în Si și GaAs. Noi de asemenea am utilizat Bi în cristalele gazdă de ZnS și ZnSe, cu toate că raza atomică a Bi este mai mare ca raza Zn și S. A fost cercetată influența tratamentului termic al monocristalelor ZnS:Al și ZnSe:Al în topituri care conțin Bi, Zn și Cl asupra proprietății luminescente cu ajutorul metodelor de defectoscopie catodoluminescentă [1,2].

2. Pregătirea probelor și procedura experimentală utilizată

Drept obiecte pentru cercetare au servit monocristalele ZnS cu rezistență joasă ($r \sim 10 \text{ Om} \times \text{cm}$), prelucrate termic în topiturile Bi, Bi + 0.2 greut.% BiCl₃ și, în scopul de comparare, în topiturile de Zn și Zn + 0.2 greut.% ZnCl₂. În afară de aceasta, o parte din probe a trecut tratamentul termic în topitura Bi cu diferite concentrații de Al. Tratatamentul termic s-a executat în fiole sudate din cuarț timp de 100 ore la temperatura 1200 K. Raportul volumului topituri față de volumul probei a fost 10:1.

După tratamentul termic proba se elibera de topitură și se răcea până la temperatura camerei în afara sobei. Puritatea Bi și Zn constituia 99,9999 % at. a substanței de bază, puritatea reactivelor corespunzând mărcii "chimic pure". Probele destinate prelucrării termice se clivau dintr-o bucată de ZnS pe planul de clivaj $\langle 110 \rangle$.

Cercetările CLC a probelor, menționate mai sus, s-au efectuat la temperatura camerei într-un microscop electronic cu baleiaj "Stereoscan" cu un dispozitiv special, descris în lucrarea [3]. Dispozitivul are un detector complex, capabil de a înregistra: a) emisia catodoluminescentă de pe obiect, asigurând formarea în intervalul vizibil de emisie a tabloului distribuției centrelor de lumină în culori reale (contrastul color); b) electronii reflectați elastic, care formează imaginea topografică a suprafeței (contrastul alb-negru). Înregistrarea semnalelor se face simultan și imaginea completă reprezintă caracteristica morfologică a suprafeței probei împreună cu topografia catodoluminescentă.

3. Modificarea proprietăților cristalelor de ZnS:Al sub influența tratamentului termic în medii cu Zn, Bi și Cl

Particularitățile în topografia luminescentă a probelor, supuse diferitor tratamente termice, se observau în regimul CLC de sensibilitate înaltă. S-a stabilit că tratamentul termic în topiturile sus-numite schimbă componența și poziția defectelor de impuritate. CLC a monocristalelor ZnS supuse tratamentului termic este prezentată în fig. 1. S-a observat apariția benzii albastre cu lățimea în jur de 500 μm în apropierea marginii probei. În fig. 1 este arătat rezultatul tratamentului termic în topitura de Bi: (f)- corespunde

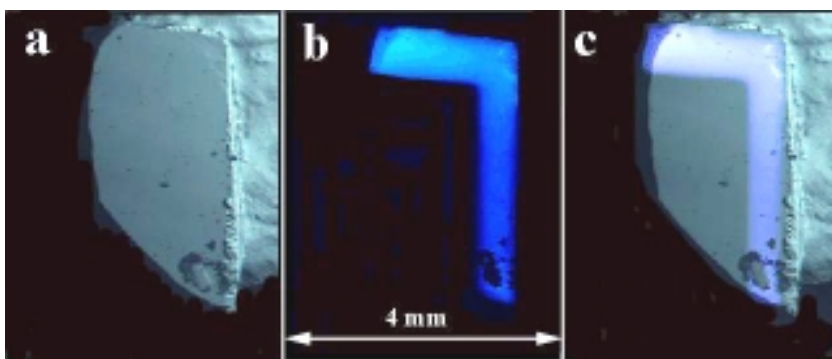


Fig. 1. Imagini ale cristalelor ZnS după tratamentul termic în Bi în diferite regimuri de microscopie: a) regimul de electroni reflectați elastic; b) regimul de CL color; c) regimul mixt de electroni reflectați elastic și CL color.

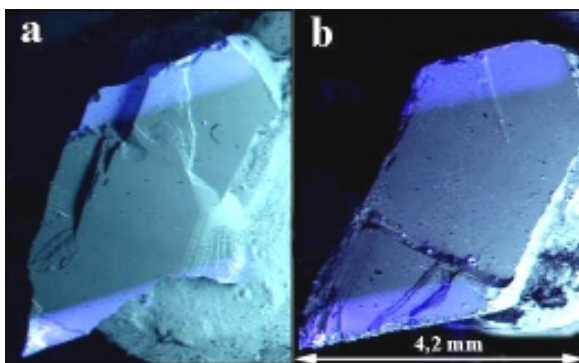


Fig. 2. Influența tratamentului termic în diferite medii asupra proprietăților luminescente ale ZnS: a) Zn; b) Zn + 10⁻² at.% ZnCl₂

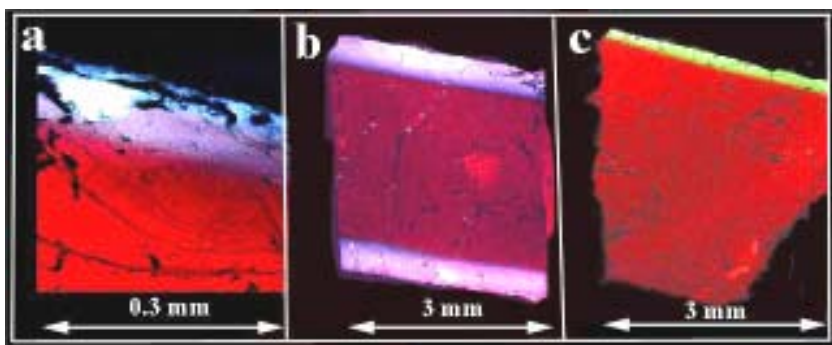


Fig. 3. CLC a monocristalelor ZnS supuse tratamentului termic în topitura de Bi impurificată cu Al. În fig. (a,b,c) e demonstrată influența concentrației de Al (de la 10⁻³ până la 6.25×10⁻² at %) asupra proprietăților luminescente ale ZnS.

regimului de electroni reflectați elastic; (â)- CLC; (ñ)- regimului mixt de electroni reflectați elastic și CLC. În apropierea suprafețelor prelucrate în topitură se observă o bandă albastră luminoasă (fig. 1 b, c) cu lățimea ~ 625 μm pe fondul luminescenței albastre slabe din volumul cristalului. În fig. 2 este prezentată influența tratamentului termic în topitura de Bi cu adăugarea Zn. În fig. 3 este prezentată utilizarea tratamentului termic în topitura de Bi cu adăugarea Al. În fig. 3 și 4 se prezintă influența concentrației Al asupra proprietăților luminescente ale ZnS. La tratamentul termic al aceluiași probe cu adăugarea Al în topitură apare o luminescență caracteristică roșie (fig. 3). În cazul majorării bruște a dozei de Al în topitură (fig. 4), topografia luminescentă se modifică substanțial și se relevă clar benzile înguste diferite după culoare în regiunea de sub suprafață.

Rezultatele cele mai interesante au fost obținute la tratamentul termic a ZnS:Al în topitura de Bi + 0.2 % BiCl₃ (fig. 5). Tratamentul termic schimbă brusc distribuția centrelor radiante de la suprafața probei spre volumul ei la adâncimea de ~ 700 μm. În fig. 5 sunt prezentate microfotografiile planului clivat al probei în electroni reflectați (a) și în regim mixt de electroni reflectați împreună cu catodoluminescență (b). Aproape de suprafața prelucrată în topitură la început se vede o regiune neluminoasă ~ 200 μm, după care pe fondul luminescenței verzi din volum urmează o bandă alb-albastră luminoasă cu lățimea ~ 500 μm cu un ton violet pe granița cu regiunea neluminoasă. Un așa tablou, posibil, este legat de setul

larg de culori din regiunea vizibilă a spectrului în condițiile nivelului înalt de excitație a CL. La micșorarea nivelului de excitație se relevă componența spectrală complexă a acestei benzi (fig. 5 c,d). După regiunea neluminoasă se observă luminescență violetă cu lățimea ~ 75 μm , apoi urmează respectiv cea albastră ~ 30 μm , cea roșie ~ 220 μm , iarși albastră ~ 75 μm , după ce pe parcurs de ~ 100 μm se vede o bandă verde cu un ton diferit de culoarea volumului, având o graniță distinctă cu luminescența din volumul cristalului.

Sunt depistate trei zone caracteristice cu diferite intensități ale CL și diferite compoziții spectrale. În particular, prima zonă ($\approx 200 \mu\text{m}$), localizată în vecinătatea suprafeței dopate, arată lipsa luminozității datorită densității înalte a defectelor structurale. Zona a doua ($\approx 500 \mu\text{m}$) produce o emisie intensivă albastră atribuită dopării Bi în straturile de sub suprafață. Zona a treia reprezintă volumul nedopat al cristalului care produce emisia verde.

Avantajul contrastului mixt de CLC+ERE ilustrat în fig. 1-5 este evident. Metoda CLC-MEB poate fi utilizată pentru examinarea topografică și spectrală a probelor. Informația privind distribuția spațială și particularitățile spectrale ale centrelor de emisie a luminii pot fi observate concomitent.

Pentru explicarea rezultatelor obținute trebuie de cercetat spectrele de FL și spectrele locale de CL. Cercetările spectrului FL și CL au permis clarificarea benzilor de culoare observate în regimul CLC.

Imaginea CLC în genere relevă o corelație bună cu spectrele CL și FL înregistrate în diferite puncte ale probei.

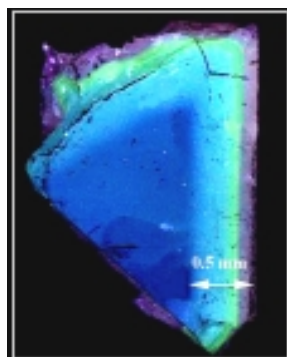


Fig. 4. CLC a monocristalului ZnS:(Bi+6.25 $\times 10^{-1}$ at %Al).

Cristalele ZnS prelucrate în topitura Bi pot fi utilizate în calitate de materiale electro, foto și catodoluminescente termorezistente cu emisia verde puternică.

4. Utilizarea metodei de catodoluminescență color în cercetarea ZnSe

Selenidul de zinc ($E_g = 2.67 \text{ eV}$ la 300 K) printre compușii II-VI cu bandă largă este cel mai de perspectivă pentru crearea structurilor de emisie a luminii în regiunea albastră a spec-

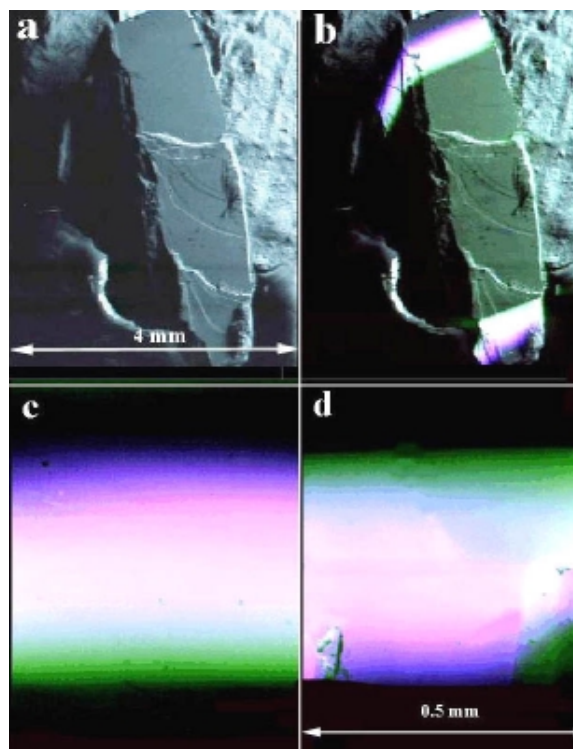


Fig. 5. CLC a ZnS tratat termic în topitura de Bi cu adăugarea Cl în regimul de electroni reflectați elastic (a), regimul mixt de electroni reflectați elastic și CLC (b), detaliu amplificat al benzilor de sus (c) și de jos (d).

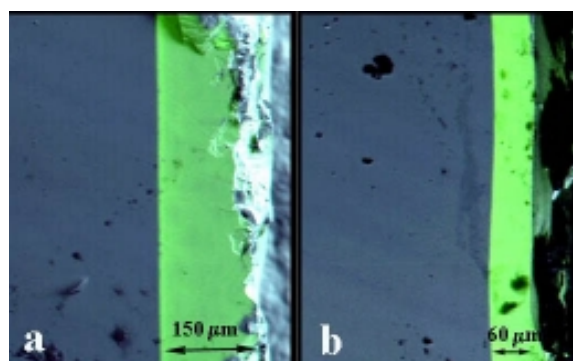


Fig. 6. Imagini de catodoluminescență color ale ZnSe după tratamentul termic în diferite topituri: a) Bi+10 $^{-2}$ at.% BiCl $_3$; b) Bi+ 10 $^{-1}$ at.% BiCl $_3$. T=1200 K; durata de 100 ore pentru toate cristalele. LCO (a,b) = 500 μm .

trului. Deosebit de important este obținerea ZnSe cu proprietăți reproductibile, inclusiv cu luminescență predominantă în apropiere de marginea benzii de absorbție fundamentală și cu conductivitate suficientă, controlată de centrele acceptoare mici.

A fost studiată influența tratamentului termic asupra proprietăților luminescente ale cristalelor ZnSe. Pentru a interpreta rezultatele experimentale, ultimele s-au comparat cu cele ale tratamentului termic în topitura Zn+ZnCl₂. S-a analizat posibilitatea dopării cristalelor ZnSe cu elementele enumerate anterior. CLC a cristalelor gazdă înainte de dopare arată o iradiere albastră de pe toată



Fig. 7. CLC din ZnSe după tratamentul termic în vapori de (Zn + 46%TI).

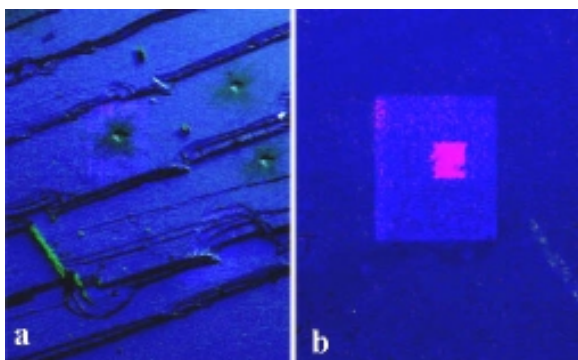


Fig. 8. Memoria catodoluminescentă pe probele de ZnSe. Pătratele din centru corespund diferitelor intensități ale iradierii electronice.

suprafața, ceea ce se acordă cu spectrele FL. Cercetările CL color de-a lungul planului clivat al probelor recoapte au relevat prezența emisiei galbene în regiunea de la suprafață cu grosimea 1-3 mm în cristalele prelucrate în topiturile Bi și Zn+ZnCl₂. Prelucrarea termică în Bi+10⁻² at % BiCl₃ și în Bi+10⁻¹ at % BiCl₃ cauzează apariția benzilor de emisie verde-gălbenuie cu grosimi respectiv 150 μm și 60 μm (fig. 6). Este posibilă presupunerea că anume D-centrele condiționează emisia verde-gălbenuie. Experimentele noastre confirmă rezultatele obținute anterior. Deosebirea în spectrele CL și FL ale cristalelor cercetate este condiționată de diferiți donori care formează centre de iradiere. Cristalele ZnSe, tratate termic în topitura Bi, pot fi folosite în calitate de materiale termorezistente cu emisie verde-gălbenuie considerabilă.

ZnSe prelucrat în vapori de (Zn + 46%TI) este prezentat în fig. 7. Pe această imagine se pot vedea unele zone de fixare atât omogenă cât și eterogenă a dopanților și a defectelor punctiforme, care modifică luminescența din ZnSe. Zonele de fixare omogenă ale TI sunt responsabile pentru CL sporită

în banda spectrală violetă. Zonele de fixare eterogenă conțin unele rețele de dislocații care provoacă stingerea CL. În regimul CLC se pot efectua microcaracterizarea materialelor, trecerea pe hartă a defectelor și distribuției spațiale a impurităților.

Pe un șir de cristale de ZnSe mai înainte a fost observat fenomenul memoriei optice. Noi am reușit să observăm fenomene analogice cu ajutorul sondei electronice în regimul CL. Pe o probă de ZnSe în fig. 8 poate fi observată radiația albastră luminoasă de pe întreaga suprafață, astfel emisia CL având o compoziție spectrală uniformă. Aceasta se acordă cu spectrele de CL și FL înregistrate în diferite puncte. A fost fixată numai o bandă albastră cu maximum aproape de 466 nm (2.66 eV) și cu semilărgimea 0.09 eV. Mai mult decât atât, în examinările CLC s-a observat modificarea intensității și lungimii de undă a CL în dependență de influența exterioară și sarcina injectată (pătratele luminoase). Aceste modificări în spectrul CL sunt ireversibile, ceea ce face posibilă utilizarea unor astfel de cristale în calitate de purtători de informație înregistrată de o rază electronică fină cu densitatea în jur de 10⁸ bit/cm². O astfel de densitate a imprimării înțrece de zeci de mii de ori posibilitățile înregistrării cu ajutorul razei laser.

5. Concluzii

1. Defectoscopia catodoluminescentă ne-a permis să relevăm topografia distribuției centrelor de adaosuri și a defectelor proprii în cristalele ZnS și ZnSe înainte și după tratamentul termic.
2. Cercetările efectuate au demonstrat că în rezultatul tratamentului termic al monocristalelor ZnS:Al în topiturile de Bi, Bi+BiCl₃, Zn,

Zn+ZnCl₂ în regiunea superficială se observă benzi de diferite culori în regimul CLC. Studiul spectrelor FL în regiunea superficială și în volumul cristalelor a permis înaintarea unor presupuneri privind natura centrelor de emisie, responsabile pentru benzile colore. În regiunile superficiale ale cristalelor prelucrate în mod termic centrele de emisie sunt formate, în majoritatea sa, de asociații pe baza V_{Zn}⁻ de tipul Al_{Zn}⁺ - (V_{Zn}⁻ Al_{Zn}⁺), Al_{Zn}⁺ - (V_{Zn}⁻ Cl_S⁺), (V_{Zn}⁻ Cl_S⁺). În volumul cristalului rolul principal în FL la 77 K îl joacă V_S. Pentru emisia în regiunea verde a spectrului sunt responsabile centrele pe bază de Bi_{Zn} și V_S⁺⁺. S-a demonstrat influența determinativă a difuziei asupra reacției, care include interacțiunea componentelor ce difuzează concomitent întru întâmpinare din topitură și din volumul cristalului.

3. În examinările CLC a cristalelor de ZnSe s-a observat modificarea intensității și lungimii de undă a CL în dependență de influența exterioară și sarcina injectată. Aceste schimbări în spectrul CL sunt ireversibile, ceea ce face posibilă utilizarea unor astfel de cristale în calitate de purtători de informație înregistrată de o rază electronică fină cu densitatea de circa 10⁸ bit/cm².

4. Cercetările microcatodoluminescente și fotoluminescente desfășurate privind distribuția centrelor de emisie de tipul adaosurilor și defectelor ale cristalelor ZnSe în topiturile de Bi, care conțin aluminiu, au demonstrat mari posibilități de folosire a metodei CL pentru studiul proceselor de difuzie la doparea semiconductorilor și dielectricilor, în care se observă fenomene luminescente.

REFERINȚE

1. M. Nazarov. Defectosopia catodoluminescentă. Intellectus. 1999, nr1, p. 44-48.
2. M.V. Nazarov, T.A. Nazarova. Cathodoluminescence defectoscopy European /Microscopy and Analysis, January 1995, P.21-23.
3. S.K.Obyden, P.V. Ivannikov, G.V. Saparin. Color Cathodoluminescence Display in the SEM of Deep Relief Surfaces. /Scanning, 1997, V.19, P.533-540.

SUMMARY

Control of defect distribution requires a measurement method capable of investigating the defects on a micrometer scale. The proposed method of cathodoluminescence surveys some of the opportunities for the control of the defects in semiconductors by using a combination of different cathodoluminescence (CL) modes including colour cathodoluminescence (CCL) in the scanning electron microscopy (SEM) with computer graphics. Several design improvements including a composite CCL+BSE-contrast in the SEM should help researchers and users better understand how annealing at different thermal environments affects the optical characteristics of materials.

The method of cathodoluminescence defectoscopy was applied to micro-characterization of commercial wide-band-gap A²B⁶ semiconductors (ZnS, ZnSe) as well to the thin diffusion layers formed in these materials in processes of annealing. The host crystals were annealed in different melts: Al, Sb, Bi and Bi+BiCl₃ at 1200 K for 100 h with a subsequent tempering in air. In result, a complex characterization of subsurface diffusion layers formed in the annealed crystals has been achieved. It has been established that the process of annealing in the above-mentioned melts leads to a spatial redistribution of the impurity-defects by an extremely irregular way. The CCL image reveals also a good correlation with the CL and PL spectra recorded in different points of sample.