HAL
open science

Conditions de croissance et luminescence des alliages Zn1-xMg xTe

J.C. Guillaume, Jacques Chevallier, J.F. Rommeluere, G. Rouy, G. Revel

To cite this version:

J.C. Guillaume, Jacques Chevallier, J.F. Rommeluere, G. Rouy, G. Revel. Conditions de croissance et luminescence des alliages Zn1-xMg xTe. Revue de Physique Appliquée, 1976, 11 (6), pp.725-729. 10.1051/rphysap:01976001106072500 . jpa-00244106

HAL Id: jpa-00244106

https://hal.science/jpa-00244106v1

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Tome 11 N° 6 Novembre 1976

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Supplément au « Journal de Physique »

Classification
Physics Abstracts
9.118

CONDITIONS DE CROISSANCE ET LUMINESCENCE DES ALLIAGES $Zn_{1-x}Mg_xTe$

J. C. GUILLAUME, J. CHEVALLIER, J. F. ROMMELUERE, G. ROUY

Laboratoire de Physique des Solides C. N. R. S., Bellevue, France

et G. REVEL

Laboratoire de Chimie Métallurgique C. N. R. S., Vitry s./Seine, France

(*Reçu le 11 mai 1976, accepté le 24 juin 1976*)

Résumé. — On étudie la partie riche en Te du diagramme Zn-Mg-Te, afin de définir les conditions de croissances d'alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$ à partir de solutions. Un modèle de solution liquide régulière associée rend compte de l'expérience. On détermine la position des raies de luminescence de ces alliages dans les parties verte et bleue du spectre, ainsi que le rendement de cathodoluminescence.

Abstract. — The Te-rich region of the ternary diagram Zn-Mg-Te is studied in order to define the growth conditions of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ alloys from the melt ; a model of a regular associated liquid solution explains the liquidus surface. The luminescence lines in the green and blue parts of the spectrum and the cathodoluminescence efficiency are determined.

1. **Introduction.** — La réalisation de diodes électroluminescentes émettant une lumière bleue dépend de la possibilité de fabrication d'un matériau ayant une largeur de bande interdite comprise entre 2,55 eV et 2,75 eV, une résistivité suffisamment basse et un bon rendement de luminescence, et d'une structure permettant l'injection de porteurs dans ce matériau. Parmi tous les composés III-V et II-VI dont la bande interdite se situe dans cette gamme, les alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$ se placent favorablement. En effet, ces alliages ont une bande interdite directe dont les valeurs limites en énergie sont de 2,30 eV pour ZnTe [1] (luminescence verte) et de 3 eV ou 4,7 eV suivant les auteurs [2, 3, 4] pour MgTe (soit l'ultraviolet). Pour la luminescence bleue, il est donc intéressant de réaliser et d'étudier des alliages de composition $x < 0{,}50$. Akkad [5] a montré que ZnTe dopé au phosphore donnait une photoluminescence et une cathodoluminescence efficaces et Marine [6] a su préparer récemment des structures émettrices dans ZnTe, dont le rendement externe d'électroluminescence atteint 0,3 %. Ces résultats suggèrent donc, comme extension possible, l'étude des alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Dans cet article, nous décrivons une technique de croissance en solution de ces alliages, et nous interprétons le diagramme ternaire Zn-Mg-Te dans la région riche en tellure au moyen d'un modèle simple. Nous présentons quelques caractéristiques des cristaux obtenus, notamment des spectres de photoluminescence et des rendements de cathodoluminescence de matériaux non intentionnellement dopés.

2. **Calcul du diagramme ternaire.** — Le diagramme pseudobinaire établi par Parker [4] montre que les températures de cristallisation de solutions liquides de composition $(MgTe)_x$-$(ZnTe)_{1-x}$ sont supérieures à 1 200 °C pour $x < 0{,}5$.

Pour éviter l'emploi de températures aussi élevées les cristaux peuvent être préparés à partir de solutions riches en tellure. Une connaissance, même approximative, du diagramme de phase du système ternaire s'avère alors très utile. Nous avons calculé ce diagramme, dans la région riche en tellure, dans un domaine compris entre deux limites connues : le pseudobinaire MgTe-ZnTe et le binaire Zn-Te. Nos relations d'interpolation sont celles dérivées du modèle

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01976001106072500

de solution régulière associée (SRA), utilisé avec succès par plusieurs auteurs [9, 10] pour décrire les systèmes II, VI.

Ce modèle a été d'abord développé et appliqué par Jordan [9] aux systèmes Zn-Te et Cd-Te. Le liquidus calculé du système Zn-Te est en excellent accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Kulwicki [7] et Garides [8]. Dans un tel modèle on suppose l'existence dans la solution liquide d'atomes de zinc, d'atomes de tellure, ainsi que d'associations de formule chimique ZnTe. Les concentrations de ces espèces sont régies par une loi d'action de masse :

$$\mathrm{ZnTe(1)} \rightleftharpoons \mathrm{Zn(1)} + \mathrm{Te(1)}\,; \qquad K = \frac{a_{\mathrm{Zn}}\, a_{\mathrm{Te}}}{a_{\mathrm{ZnTe}}}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction et a_i l'activité de l'espèce i.

On définit un coefficient de dissociation d tel que

$$d = \frac{\text{nombre d'atomes non associés}}{\text{nombre total d'atomes}}\,.$$

Dans la suite nous appellerons β la valeur de d correspondant au liquide binaire stoechiométrique.

L'écart à l'idéalité de la solution liquide est défini par un paramètre énergétique α dont l'expression est (9) :

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + K_1}\right)^2 \omega_{\mathrm{Zn-ZnTe}} + \left(\frac{K_1}{1 + K_1}\right) \omega_{\mathrm{Zn-Te}}$$

avec :

$$K_1 = K \exp\left\{\frac{\omega_{\mathrm{Zn-ZnTe}} - \omega_{\mathrm{Zn-Te}}}{kT}\right\}$$

où $\omega_{\mathrm{Zn-ZnTe}}$, $\omega_{\mathrm{Zn-Te}}$ sont les énergies d'interaction des paires Zn-ZnTe et Zn-Te respectivement. On suppose en outre $\omega_{\mathrm{Te-ZnTe}} = \omega_{\mathrm{Zn-ZnTe}}$. Pour un composé binaire le liquidus peut être calculé si on connaît les paramètres α et β précédemment définis, ainsi que la température de fusion T_f et l'entropie de fusion ΔS_f du composé défini.

Laugier [10] a étendu le modèle de SRA aux systèmes ternaires et vérifié sa validité, en particulier pour les systèmes ternaires II-VI. Dans le cas du système ternaire Zn-Mg-Te on a affaire à un équilibre entre la solution liquide constituée des trois espèces chimiques Zn, Mg, Te et la solution solide $(\mathrm{MgTe})_x(\mathrm{ZnTe})_{1-x}$. Conformément au modèle on suppose la solution liquide composée des espèces Zn Mg, Te et des associations ZnTe, MgTe suivant les deux réactions d'équilibre :

$$\mathrm{MgTe(L)} \rightleftharpoons \mathrm{Mg(L)} + \mathrm{Te(L)}\,;$$

$$\mathrm{ZnTe(L)} \rightleftharpoons \mathrm{Zn(L)} + \mathrm{Te(L)}$$

correspondant aux deux solutions binaires associées. On suppose en outre la solution solide régulière (énergie d'interaction W). Dans le cas où les solutions liquides binaires sont très associées (les coefficients de dissociation correspondants sont alors voisins de 0) les équations obtenues pour décrire le système ternaire sont les suivantes :

$$x \exp\left\{\frac{W}{RT}(1 - x)^2\right\} = \frac{1 + \beta_1}{1 - \beta_1}\,\frac{x_{\mathrm{Mg}}}{x_{\mathrm{Te}}} \times \exp\left\{\frac{\Delta S_{f_1}}{R}\left(\frac{T_{f_1}}{T} - 1\right)\right\} \times \exp\left\{\frac{\alpha_1}{2\,RT}\left[1 - 4(x_{\mathrm{Mg}} + x_{\mathrm{Zn}})\right] x_{\mathrm{Te}}\right\}$$

$$(1 - x) \exp\left\{\frac{W}{RT}x^2\right\} = \frac{1 + \beta_2}{1 - \beta_2}\,\frac{x_{\mathrm{Zn}}}{x_{\mathrm{Te}}} \times \exp\left\{\frac{\Delta S_{f_2}}{R}\left(\frac{T_{f_2}}{T} - 1\right)\right\} \times \exp\left\{\frac{\alpha_2}{2\,RT}\left[1 - 4(x_{\mathrm{Mg}} + x_{\mathrm{Zn}})\right] x_{\mathrm{Te}}\right\}$$

x, concentration en MgTe dans la phase solide, x_{Mg}, x_{Zn}, x_{Te} concentrations globales des constituants dans la phase liquide, R constante des gaz parfaits, les indices 1 et 2 se rapportent aux systèmes Mg-Te et Zn-Te respectivement.

Le système binaire Zn-Te est bien connu du côté riche en tellure [7, 8, 9] :

$$T_{f_2} = 1\,296\ ^{\circ}\mathrm{C}$$
$$\Delta S_{f_2} = 10\ \mathrm{cal/^{\circ}C/mole}$$
$$\alpha_2 = 1{,}4\ \mathrm{kcal/mole}$$
$$\beta_2 = 0\,.$$

Pour le système binaire Mg-Te, la seule donnée expérimentale est la température de fusion (4) $T_{f_1} = 1\,200\ ^{\circ}\mathrm{C}$. A partir de la théorie diélectrique, Van Vechten [14] estime pour MgTe : $T_{f_1} = 1\,198\ ^{\circ}\mathrm{C}$ (en bon accord avec l'expérience) et $\Delta S_{f_1} = 8{,}3$ cal/°C/mole (en bon accord avec la valeur de 8 cal/°C/mole trouvée expérimentalement pour MgS, qui appartient il est vrai à un autre système cristallin). Nous prendrons pour ces deux paramètres les valeurs de Van Vechten et supposerons en outre, pour une première approche, la solution liquide Mg-Te complètement associée et idéale, c'est-à-dire $\beta_1 = 0$ (valable dans tous les systèmes analogues) et $\alpha = 0$ (hypothèse plus discutable). Les données concernant Mg-Te se rapportent à la structure wurtzite du système ; ceci pourrait sembler peu justifié dans la région des solutions à structure blende de zinc. Une démarche analogue a pourtant été suivie par [15] et [7] dans l'étude du système CdTe-CdSe : malgré cette approximation ce système est bien décrit par le modèle de SRA.

Le dernier paramètre à fixer, W, résulte de l'interprétation du système pseudo-binaire MgTe-ZnTe. L'ajustement des équations (1) aux données expérimentales de Parker (Fig. 1) donne $W = 1{,}7$ cal/mole, et ceci indépendamment du choix des valeurs de α_1 et α_2. Les neuf paramètres figurant dans les équations (1)

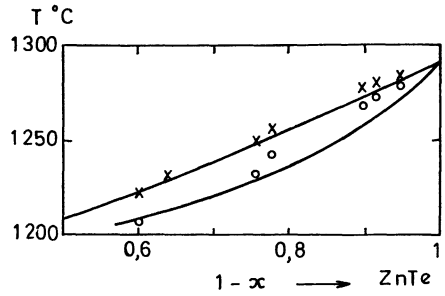

FIG. 1. — Diagramme pseudobinaire ZnTe-MgTe : ×, o : Liquidus et solidus expérimentaux (4) ; courbes continues obtenues au moyen des équations (1) avec $T_{f_1} = 1\,200$ °C, $\Delta S_{f_1} = 8{,}3$ cal/°C/mole pour MgTe et $W = 1{,}7$ kcal/mole.

étant maintenant connus, nous pouvons tracer les lignes isosolidus et liquidus dans le domaine qui nous intéresse, à savoir la région riche en tellure (Fig. 2).

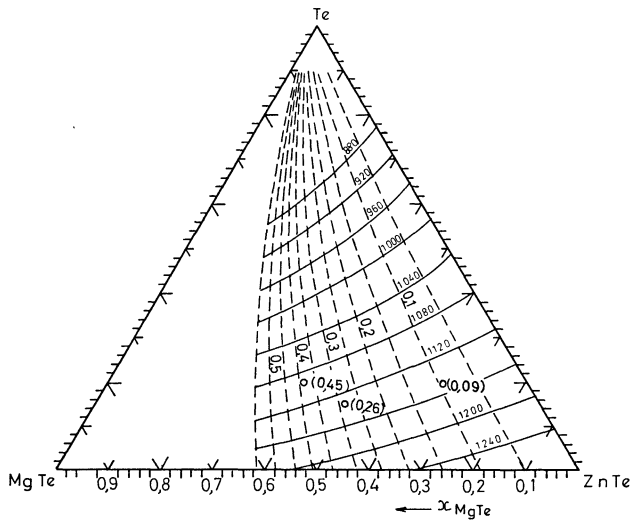

FIG. 2. — Partie riche en Te du diagramme ternaire Zn-Mg-Te : —— ····· isosolidus. Nos déterminations de la composition du solidus correspondant à quelques points donnés (0) du diagramme figurent entre parenthèses.

3. **Technique de croissance et résultats expérimentaux.** — Les cristaux sont préparés par la technique de Bridgman, la solution est constituée par un mélange de Te et de cristaux de $MgZn_2$ préalablement synthétisés. Elle est placée dans un creuset de graphite recouvert de carbone pyrolytique, lui-même placé dans une ampoule de silice graphitée. La pureté des produits de départ 6N pour Zn et Te et 4N5 pour Mg. Après réaction de synthèse vers 600 °C, la température est portée à 1 150 °C. L'ampoule est alors descendue lentement dans un gradient de température.

Par cette technique, nous avons pu synthétiser des alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$ dans la gamme $0 < x < 0{,}50$ (en ajoutant du magnésium pur pour les compositions les plus riches en MgTe). Les cristaux sont assez homogènes le long de l'axe de croissance : en général, la composition varie de moins de 5 % sur 15 mm. Nous avons reporté sur la figure 2 quelques points expérimentaux : les chiffres entre parenthèses représentent la composition du solide à la pointe du lingot. On remarque un bon accord entre la théorie et l'expérience. Cet accord est moins bon lorsque l'alliage s'enrichit en MgTe ; ceci est attendu en raison de la mauvaise connaissance du composé MgTe et du diagramme pseudobinaire pour les compositions riches en MgTe.

Les alliages obtenus sont polycristallins. La taille du plus grand côté des grains est de quelques millimètres. Les diagrammes de Laue ont montré une bonne qualité cristalline. La pureté chimique des cristaux a été étudiée par activation neutronique ou par spectrographie de masse à étincelles. Les résultats sont présentés dans le tableau I. Les impuretés C, P, S, Ca, O, Si n'ont pas pu être dosées.

De nouveaux cristaux sont en cours de préparation avec du Mg plus pur. Dès maintenant, la pureté est de l'ordre de celle des semiconducteurs usuels.

4. **Luminescence des cristaux non intentionnellement dopés.** — La figure 3 montre les spectres de photoluminescence, à 4,2 K, d'alliages non dopés. L'excitation lumineuse est fournie par une lampe à vapeur de mercure (200 W). Les cristaux de ZnTe non dopés et bruts de fusion présentent habituellement une raie dominante à 2,376 eV. Elle a été attribuée par H. Rodot [11] à la recombinaison d'un exciton lié à la lacune de zinc neutre. Cette raie est accompagnée d'une réplique phononique à 2,350 eV. La figure 3 présente aussi les spectres d'alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Chaque spectre est composé de raies *haute énergie* et d'une raie large à basse énergie. La raie *haute énergie*, beaucoup plus intense, est à l'origine de la luminescence bleue des cristaux. Afin de préciser l'origine de la raie principale observée, nous avons recuit ces cristaux à $T = 825$ °C sous pression constante de vapeur de zinc pendant 125 heures. Après recuit, le pic haute énergie disparaît. La lacune de zinc semble donc être impliquée dans ce centre de recombinaison. Le maximum de la raie basse énergie

TABLEAU I

Teneurs en impuretés par activation neutronique (A) *ou spectrographie de masse pour un alliage* $Zn_{0,62}Mg_{0,38}Te$ (*en ppm atomiques*)

F	Na(A)	K(A)	Se	Ti	Fe	Ni	Ga	Ge	As	Br	Rb(A)	Sr	Ag	Cd	Sn	Cs(A)	Pb	Cu(A)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,15	< 1,8	0,8	1,2	≤ 5	0,4	0,3	0,3	0,13	17	< 13	2	0,15	0,15	0,4	0,2	1	≃ 0,5

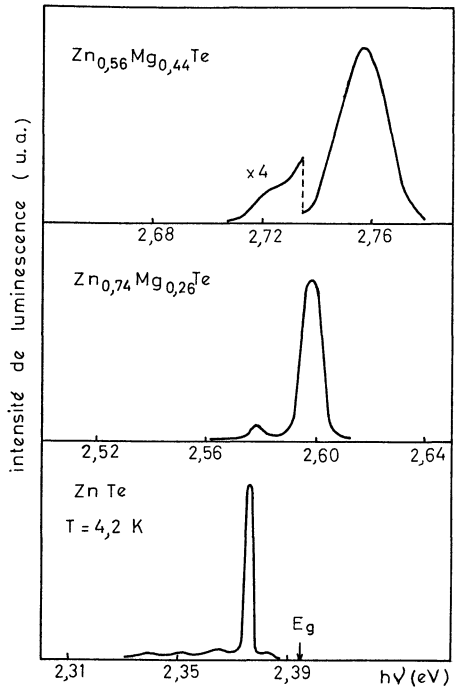

FIG. 3. — Spectres de photoluminescence à $T = 4{,}2$ K de cristaux bruts de croissance.

est situé à plus de 150 meV des raies *haute énergie*. La position par rapport aux raies *haute énergie* ne varie pas de façon uniforme avec la composition. L'origine de ces raies n'est pas encore éclaircie.

Afin de comparer les intensités de luminescence des différents cristaux, nous avons mesuré par cathodoluminescence leur rendement à 300 K. Les résultats sont reportés sur la figure 4. Le cristal de ZnTe utilisé est un cristal dopé au phosphore dont la concentration en trous est, d'après les mesures d'effet Hall, de

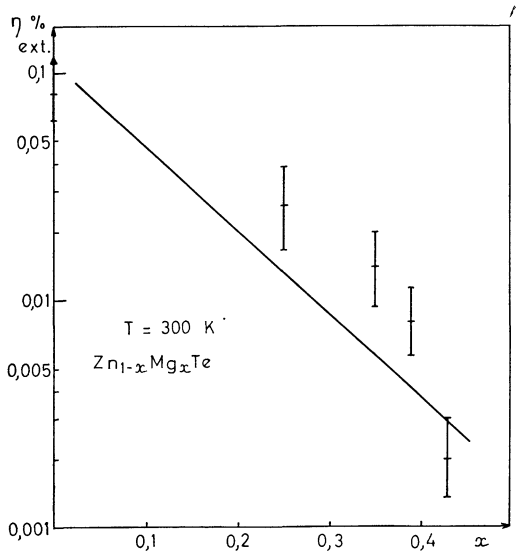

FIG. 4. — Rendement quantique en fonction de la composition x à $T = 300$ K. ▲ ZnTe dopé P (10^{18} cm^{-3}) d'après (5).

2×10^{18} cm^{-3} à 300 K. Akkad [5] a montré qu'un tel dopage conduisait aux valeurs les plus élevées du rendement des cristaux de ZnTe dopés au phosphore. Les cristaux d'alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$ sont non intentionnellement dopés. Nous pensons que la diminution du rendement lorsque l'alliage s'enrichit en MgTe est due à l'enrichissement en magnésium de la solution liquide, provoquant à la fois une plus forte réactivité avec les parois du creuset et une augmentation de la teneur en impuretés (le magnésium ayant la pureté 4N5). Nous noterons cependant que la valeur élevée du rendement des alliages riches en ZnTe, comparée à celle du rendement de ZnTe : P, est un test de bonne qualité des cristaux du point de vue de la luminescence.

L'ensemble des résultats de photoluminescence à 4,2 K et de cathodoluminescence à 90 K sont reportés sur la figure 5. En supposant constante l'énergie de

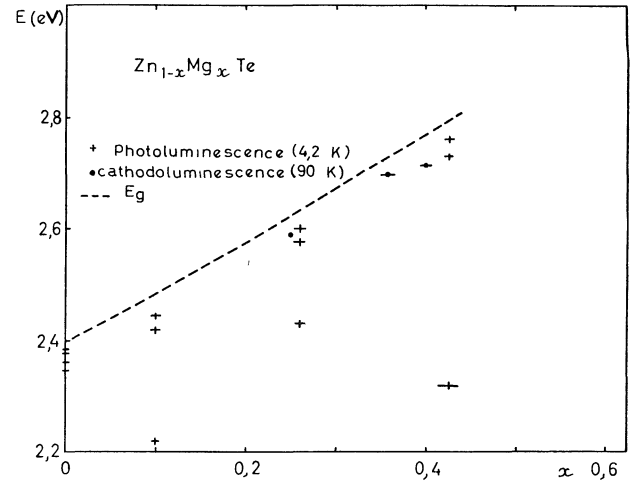

FIG. 5. — Variation de E_g en fonction de la composition x.

liaison de l'exciton responsable de la raie *haute énergie*, on obtient la variation de $E_g(x)$ tracée sur la même figure ; on constate que cette variation est approximativement linéaire et que le paramètre de courbure est faible ($C \leqslant 0{,}2$ eV). Une détermination plus précise de C n'est pas possible en raison des incertitudes expérimentales. Afin de confirmer ce résultat qualitatif, nous avons calculé le paramètre de courbure C de la bande interdite E_g des alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Hill a montré [12, 13] que, dans les alliages ternaires, l'effet de désordre ne jouait pas de rôle significatif dans la valeur de C, que la courbure résultait d'effets non linéaires de la composante principale du potentiel cristallin et que le paramètre de courbure dépendait davantage des propriétés des atomes qui se substituent que de la structure cristalline du réseau. Ce paramètre s'exprime par [12] :

$$C = \frac{Z_e(r_{Zn} + r_{Mg})}{4\,\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{Zn}} - \frac{1}{r_{Mg}}\right)^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\,s\,\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)$$

où Z_e est la charge des ions qui se substituent, r_{Zn} et r_{Mg} sont les rayons de covalence des atomes de zinc

et de magnésium selon Pauling, s est l'inverse de la longueur d'écran et a est la constante de réseau de l'alliage $Zn_{0,5}Mg_{0,5}Te$.

Utilisant pour la constante a les résultats de Parker [4], on trouve que :

$$C = 0{,}067 \text{ eV} .$$

Cette valeur est en accord avec l'ordre de grandeur du paramètre de courbure expérimental.

5. **Conclusions.** — Nous avons calculé le diagramme ternaire ZnMgTe dans la région riche en tellure, à partir du modèle de solution liquide régulière associée et de solution solide régulière. Le paramètre d'interaction W dans le solide a été déterminé à partir du diagramme pseudobinaire de Parker. Des cristaux d'alliages $Zn_{1-x}Mg_xTe(x < 0{,}5)$ ont été obtenus par la méthode de Bridgman.

Les spectres de photoluminescence et de cathodoluminescence montrent des raies intenses à haute énergie, à l'origine de la luminescence verte pour $0 < x \lesssim 0{,}3$ et bleue pour $0{,}3 \lesssim x < 0{,}5$. Des recuits en présence de vapeur de zinc ont montré le rôle de la lacune de zinc comme centre de recombinaison pour les raies *haute énergie*. Le rendement de cathodoluminescence des alliages riches en ZnTe est comparable à celui des cristaux de ZnTe dopés au phosphore. Toutefois, ce rendement diminue lorsque la composition de l'alliage s'enrichit en MgTe.

Le paramètre de courbure de la bande interdite a été calculé. Il est très faible, comme semblent le confirmer les résultats expérimentaux.

Remerciements. — Nous remercions Mme Rodot d'avoir lancé la phase initiale de cette étude et MM. Hirtz et Appruzesse (Thomson-CSF, Corbeville) de nous avoir permis d'accéder à leur appareillage de cathodoluminescence.

Bibliographie

[1] Camassel, J., Auvergne, D. et Mathieu, M., *J. Physique Colloq.* **35** (1974) C3-67.
[2] Saum and Hensley, *Phys. Rev.* **113** (1959) 1089.
[3] Gromakov, S. D. and Partala, H. I., *Z. Fiz. Khim.* **43** (1969) 267.
[4] Parker, S. G., Reinberg, A. R., Pinell, J. E. and Holton, W. C., *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 979.
[5] El Akkad, F., Thèse de Doctorat d'Etat, Paris 1975.
[6] Marine, J., Peccoud, N., Schaub, B., Verdone, M., Congrès de l'IEEE (Atlanta 1974).
[7] Kulwicki, B. M., Ph. D. Thesis, Univ. of Michigan, School of Engineering, July (1963).
[8] Carides, J. and Fischer, A. G. *Solid State Commun.* **2** (1964) 217.
[9] Jordan, A. S., *Metal Trans.* **1** (1970) 239.
[10] Laugier, A., *Revue Phys. Appl.* **8** (1973) 259.
[11] Rodot, H., Hammond, N., Leclerc, P., Conf. of the Elect. Mat. Commitee of Met. Soc. AIME, San Francisco, A. S. A. (1971).
[12] Hill, R., *J. Phys. C* **7** (1974) 521.
[13] Hill, R. et Richardson, D., *Thin Solid Films* **18** (1973) 25.
[14] Van Vechten, J. A., *Phys. Rev.* B **7** (1973) 4.
[15] Strauss, A. J., Steininger, J., *J. Electrochem. Soc.* : Solid State Science, **117** (1970) 1420.