

МАХНІЙ О.В., СЛЬОТОВ М.М., ФОДЧУК І.М.

**СТРУКТУРНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГЕТЕРОШАРІВ α -CdSe**

Досліджено структурні та люмінесцентні властивості шарів α -CdSe, отриманих методом реакцій твердофазного заміщення на монокристалічних підкладках CdS. Встановлено, що в отриманих шарах домінує крайове випромінювання, яке складається з чотирьох смуг – А, В, Е, D. Смуги А та В обумовлені переходами із зони провідності в розщеплені валентні підзони. Смуга Е визначається рекомбінацією зв'язаного з акцептором (міжвузловинний селен) екситону. Переходи із зони провідності на рівень міжвузловинного селену обумовлюють смугу D.

Плівки селеніду кадмію у теперішній час застосовуються як пасивні та активні елементи напівпровідникової електроніки. Подальше розширення їх функціональних можливостей та галузей застосування обумовлені, в першу чергу, покращанням ряду параметрів матеріалу – підвищенням швидкодії, квантового виходу, температурної та радіаційної стійкості і структурної досконалості. Цього, зокрема, можна досягти шляхом легування напівпровідника певним типом ізовалентної домішки [1,2]. В роботі [3] методом реакцій твердофазного заміщення отримані шари селеніду кадмію з переважаючою крайовою люмінесценцією. Ізовалентною домішкою у вказаних шарах є залишкові атоми сірки. Нижче наведено результати досліджень механізмів випромінювальної рекомбінації з метою з'ясування природи смуги крайового випромінювання.

Вихідними підкладками були монокристалічні пластини спеціально нелегованого сульфїду кадмію з орієнтацією базової площини (0001). Їм притаманна низька електрична провідність величиною 10^{-10} – 10^{-8} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при кімнатній температурі. Після механічного та хімічного полірувань підкладки розташовувалися

в кварцових ампулах разом з наважкою елементарного Se. Після відпалу при 800°C поверхня підкладинки змінювала забарвлення з жовто-оранжевого на чорне, а колір люмінесцентного випромінювання – з зеленого на вишневе. Знак термо-е.р.с вказує на електронну провідність отриманих шарів, абсолютне значення якої при 300 К знаходиться в межах 10^{-5} – 10^{-6} Ом⁻¹см⁻¹. Оцінка концентрації вільних носіїв дає значення 10^{11} – 10^{12} см⁻³, а рівень Фермі розташований на енергетичній відстані 0,30–0,35 еВ нижче дна зони провідності.

Вимірювання спектрів пропускання об'єктів досліджень здійснювалося загальновідомими методами [4], а їх диференціювання проводилося на ЕОМ. Фотолюмінесценція збуджувалась азотним лазером з довжиною хвилі $\lambda_m=0,337$ мкм. Використання стандартної схеми синхронного детектування дозволяло вимірювати спектри випромінювання в режимі автоматичного запису. Зміна інтенсивності збудження проводилося за допомогою набору нейтральних світлофільтрів. Спектри ФЛ побудовані з врахуванням спектральної чутливості вимірювальної установки та залежності кількості фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω від енергії фотонів $\hbar\omega$. Знаходження складових смуг випромінювання здійснювалося за методом Аленцева–Фока [5].

Типовий спектр поглинання досліджуваних шарів при 300 К зображений на рис.1. По вісі ординат відкладена величина $K_\omega = \ln(I_0 / I)$, де I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світла, що пройшло крізь зразок. Згідно [6] спектральна залежність похідної $dK_\omega / d(\hbar\omega)$ повинна мати вигляд кривої з максимумом, положення якого відповідає ширині забороненої зони E_g шару. Експериментальне значення $\hbar\omega_m$, яке знайдене з графіка рис. 1 (врізка), складає 1.75 еВ, що добре узгоджується з шириною забороненої зони селеніду кадмію модифікації *a*-CdSe [7]. Слід зауважити, в спектральній області 1,5–2,3 еВ залежність K_ω від $\hbar\omega$ вихідних підкладинок кристалу CdS паралельна вісі абсцис (оптично прозорі, без будь яких особливостей).

Із представленої на рис.2 топограми, отриманої по методу Берга-Барета від площин (0009) $\text{CuK}_{\alpha 12}$ випромінювання, слідує, що досліджувана гетероструктура є монокристалічною, але досить напруженою. Про наявність значних напруг в ній свідчить розмитість рефлексів $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$, а також, більш як десятикратне збільшення напівширини кривої гойдання.

Спектр ФЛ шарів в області кімнатних температур на рис. 3 являє собою широку смугу з максимумом $h\omega_m = 1.77$ еВ. Зменшення рівня збудження Р обумовлює зменшення напівширини смуги, а також зміщення максимуму в область більших енергій. Вказані особливості доводять те, що смуга є суперпозицією декількох елементарних. Останні не проявляють себе окремо навіть при 80 К. Тому для їх знаходження застосовувався метод Аленцева-Фока та відомі аналітичні вирази, які описують контури складових смуг. Такий детальний аналіз виявив, що спектр ФЛ шарів $\alpha\text{-CdSe}$ при 300 К складаються з трьох смуг, які на рис.3 умовно позначені літерами А, В, Е та D. Вияснимо природу кожної з них.

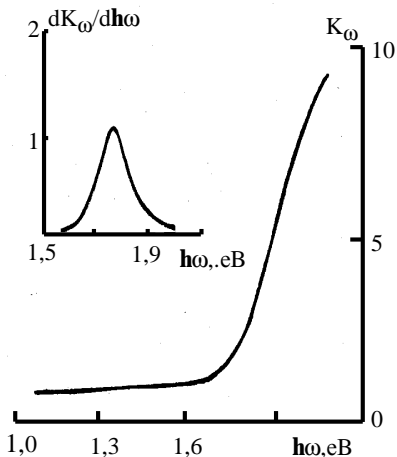


Рис.1. Спектр оптичного поглинання і його похідної шару $\alpha\text{-CdSe}$ при 300 К.

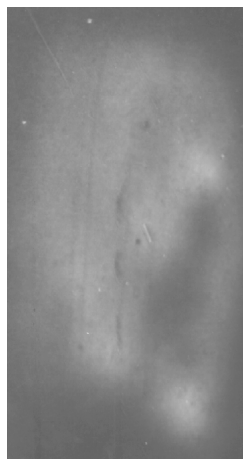


Рис.2. Рентгенівські топограми шару $\alpha\text{-CdSe}$. $\times 10$. (0009) $\text{CuK}_{\alpha 12}$ -відбивання.

Смуга А апроксимується відомим виразом, який описує міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду:

$$N_{\omega} \approx (\hbar\omega)^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right] \quad (1)$$

Ширина забороненої зони при розрахунках приймалася рівною 1,75 еВ, що відповідає енергетичній відстані між дном зони провідності E_C та краєм верхньої валентної зони E_{VA} , врізка на рис.2. Як відомо, в гексагональних кристалах α -CdSe валентна зона розщеплюється на 3 підзони А, В та С внаслідок спин-орбітальної взаємодії. При 300 К енергетична відстань від дна зони провідності до краю кожної з валентних підзон складає відповідно 1,75 (А), 1,78 (В) та 2,18 (С) еВ в центрі зони Бріллюена [7].

Як видно з рис. 3, експериментальні значення N_{ω} у високоенергетичній області спектру більші від розрахованих за формулою (1). Різниця між ними виявляє смугу В. Контур останньої також добре апроксимується виразом (1) при $E_g=1.78$ еВ для значення $E_C - E_{VB}$ кристалу α -CdSe. Оскільки рівноважний рівень Фермі знаходиться достатньо далеко від дна зони провідності, то малоймовірно, що високоенергетична область обумовлена "хвостом" розподілу нерівноважних носіїв заряду. Зауважимо також, що залежність інтенсивності випромінювання І розглянутих смуг від рівня збудження описуються лінійною залежністю, яку і слід було очікувати в умовах сильного збудження при біполярній рекомбінації. Таким чином, смуги А та В імовіріше за все обумовлені випромінювальними переходами носіїв заряду із зони провідності E_C до відповідних валентних підзон E_{VA} та E_{VB} .

Смугі Е притаманні наступні властивості. По-перше, інтенсивність випромінювання залежить від рівня збудження за законом $I \sim P^{1.5}$. По-друге, з ростом температури досліджень Т зростає частка випромінювання в низькоенергетичній області. Нахил спадаючої ділянки смуги в цій області (в координатах $\ln N_{\omega} \sim \hbar\omega$) зменшується з ростом Р, а зниження Т при незмінному рівні збудження супроводжується збільшенням нахилу прямої. По-третє, зростання Р обумовлює зсув максимуму випромінювання в напрямі

менших енергій фотонів. Остання особливість виключає участь в формуванні смуги E донорно-акцепторних пар, для яких енергія $\hbar\omega_m$ зростає при збільшенні P [8].

Вказані закономірності притаманні екситонному механізму рекомбінації при непружному розсіюванні екситонів на вільних носіях заряду [9].

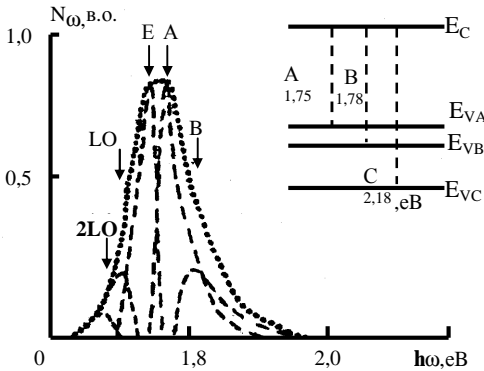


Рис.3. Спектр фотолюмінесценції шару α -CdSe при 300 К. На вставці - енергетична структура зон α -CdSe.

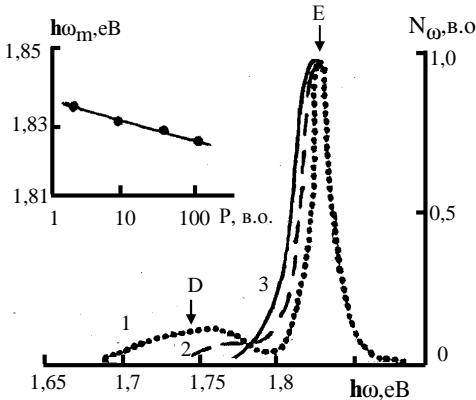


Рис.4. Спектри фотолюмінесценції шару α -CdSe при різних рівнях збудження: 1 - $0.02P_0$; 2- $0.1 P_0$; 3- P_0 . На вставці - залежність положення максимуму смуги E від рівня збудження. $T=80K$.

Розглянемо природу екситону. По-перше, енергія температурного гасіння інтенсивності смуги E складає $E_T \sim 0,14$ eV, що набагато більше від енергії зв'язку вільних екситонів в a -CdSe ($G_B = 0.016$ eV [7]). Це вказує на те, що екситон є зв'язаним з певним рівнем. По-друге, оскільки ефективна маса дірок в a -CdSe набагато більша за ефективну масу електронів, то екситон зв'язується з акцептором [7]. По-третє, в спектрах ФЛ при 80 K та низьких рівнях збудження проявляє себе ще одна смуга – D з $h\omega_m = 1.75$ eV. Різниця $E_g - h\omega_m = 0,1$ eV узгоджується з глибиною залягання акцепторного рівня E_g , який обумовлений міжвузловинним селеном [10]. Присутність таких центрів є наслідком відпаду кристалів CdS в насиченій парі селену при виготовленні a -CdSe. Як відомо [7], енергія зв'язку екситону з акцепторним центром в II–VI сполуках складає $G_A^{3B} \approx 0.1E_a$ і в нашому випадку становить 0.01 eV. Сума енергій глибини залягання акцепторного центру E_a та енергії зв'язку G_A^{3B} близька до експериментального значення E_T , що вказує на переважаючу роль зв'язаних екситонів в формуванні випромінювання смуги E.

Застосування методу Алєнцева–Фока [5] показало, що смуга E в свою чергу є складною (рис.3). На низькоенергетичному “крилі” проявляють себе еквідистантні смуги, відстань між якими близька до енергії поздовжнього оптичного фону в a -CdSe ($LO \approx 26$ meV [7]). Зменшення температури та рівня збудження супроводжується зменшенням інтенсивності випромінювання в цій області (рис.4), що зайвий раз підтверджує екситон–фононну взаємодію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рыжиков В.Д.. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6 . Получение, свойства, применение.-М.: НИИТЭХИМ, 1989.-123 с.
2. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальчинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений A^2B^6 .- Харьков, 1990.-50 с.
3. Березовский М.М., Махний Е.В. Свойства слоев CdSe, выращенных на подложках кубической и гексагональной модификаций //

- ФТТ.-1996.-**38**, №2.-С.646-648.
4. Воробьев Ю.В., Добровольский В.Д., Стриха В.И.. Методы исследования полупроводников.- Киев: Вища школа, 1988.-232 с.
 5. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аллендева // Тр.ФИАН СССР.-1972.-**59**.-С.3-24.
 6. Вистерова М.В., Гермогенов В.П., Хлудкова Л.С. Оптический метод определения параметров многослойных гетероструктур на основе твердого раствора InGaAsP // Электронная техника. Полупроводниковые приборы.-1989.-**200**,№3.-С.3-8.
 7. Физика и химия соединений A^2B^6 / Под ред. С.А. Медведева.- М.: Мир, 1970.-624 с.
 8. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников.- Киев-Одесса, 1988.-200 с.
 9. Koh Eza, Langer D.W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence.-1970.-**1-2**.-P.514-527.
 10. Bhargava R.N. The role of impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconductors // J.Cryst. Growth.-1982.-**59**.-P.15-26.

SUMMARY

MAKHNIY O.V., SLYOTOV M.M., FODCHUK I.M. STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF HETEROLAYERS OF THE α -CdSe

The structural and luminescence properties of the layers α -CdSe, obtained by the solid phase substitution reaction on single-crystal substrates CdS, have been investigated. It is established that edge radiation predominating. That they are compound and consist of four bands-A, B, E, D. The bands A and B formed being resulted transition from conduction-band to two states by splitting of the valence-band. The band E is caused by recombination of exciton which connected with acceptor-the interstitial atom Se. The transitions from conduction-band to Se-acceptor the band D is due.