

МЕХАНІЗМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У ГЕТЕРОШАРАХ ТВЕРДОФАЗНОГО ЗАМІЩЕННЯ ШИРОКОЗОННИХ ІІ-VІ СПОЛУК

Досліджена фотолюмінесценція шарів широкозонних ІІ-VІ сполук, виготовлених методом реакцій твердофазного заміщення. Встановлено, що у спектрах люмінесценції домінують смуги крайового випромінювання, які зумовлені міжзонними, екситонними, домішковими переходами та рекомбінацією за участю донорно-акцепторних пар. Роль кожного каналу рекомбінації визначається хімічним складом гетерошару, його кристалічною структурою і умовами експерименту.

The photoluminescence of layers wide-gap ІІ-VІ compounds, obtained by the solid phase substitution reaction, have been investigated. It is established that in spectrum of the luminescence edge radiation predominating. That is due by interband, excitons, impurity states and donor-acceptor recombination. Role each of other channels is stipulated by chemical compositions, crystal structural and conditions of the experiment.

Гетеропереходи на основі широкозонних ІІ-VІ сполук можуть бути перспективними з точки зору їх використання у напівпровідниковій оптоелектроніці [1, 2]. Головною проблемою при цьому є вибір технологічного методу отримання гетерошарів даних матеріалів, які у більшості випадків є активними областями гетероструктур. Успішне вирішення цієї задачі можливе при використанні методу реакцій твердофазного заміщення, який практично повністю ліквідує неузгодженість параметрів кристалічних ґраток [3,8]. У даній роботі досліджуються фотолюмінесцентні властивості низки гетерошарів, створених зазначеним способом на монокристалічних підкладках різних широкозонних ІІ-VІ сполук. Зазначимо, що вивчення механізмів випромінювальної рекомбінації дозволяє встановити енергетичну структуру шарів, їх досконалість, а також контролювати вплив технологічних факторів на властивості гетероструктур.

Вихідними підкладками служили монокристали CdS, ZnTe, ZnSe і ZnS. Пластини розміром 4×4×1 мм³, підлягали послідовному механічному та хімічному поліруванню у хромовому травнику складу HCl:CrO₃=3:2. Про відсутність порушеного поверхневого шару в таких зразках свідчило відновлення фотолюмінесценції (ФЛ), яка притаманна сколотим поверхням відповідних кристалів. Підкладки завантажувались у кварцеві ампули разом з відповідними навантажками. Відкачені до 10⁻⁴ Торр і запаєні ампули потім відпалювались в ізотермічних умовах на

протязі 0,5-2 годин при 700-1100 К. На поверхні відпалених зразків у всіх випадках утворюються гетерошари з меншою шириною забороненої зони E_g . Це спостерігається візуально по зміні забарвлення поверхні базових кристалів, а також кольору фотолюмінесценції. Величина E_g шарів знаходилась із спектральних залежностей похідної коефіцієнта оптичного пропускання [7]. Тип провідності утворених гетерошарів визначався за знаками термоерс та випрямлення на точковому контакті. Дослідження показали, що кристалічна структура шарів відповідає структурі базових кристалів. Параметри об'єктів досліджень приведені у таблиці 1. Символами β та α позначено відповідно кубічну та гексагональну структури.

Фотолюмінесценція збуджувалась N_2 -лазером з довжиною хвилі $\lambda \approx 0,337$ мкм, а для розкладання випромінювання у спектр використовувався дифракційний монохроматор МДР-23. Світловий сигнал реєструвався фотопомножувачем ФЕП-79 або ФЕП-112, а подальше його підсилення та запис здійснювались за допомогою стандартної схеми синхронного детектування. Спектри побудовані в координатах: число фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω - енергія фотона $\hbar\omega$. Зміна рівня збудження L у межах чотирьох порядків здійснювалась за допомогою каліброваного набору світлофільтрів. Вимірювання проводились в температурному діапазоні 77-300 К.

Найбільш характерна особливість отриманих

шарів - наявність тільки крайових смуг випромінювання (Рис.1). Дослідження залежностей форми спектральних кривих, положення максимумів $\hbar\omega_m$ та їх інтенсивностей I від температури і рівня збудження показують, що вони є сумою кількох елементарних смуг. Аналіз свідчить на користь наступних механізмів випромінювальної рекомбінації – міжзонної (A), ексітонної (B), домішкової (C) та донорно-акцепторних пар (D). Оскільки співвідношення між каналами рекомбінації залежить від низки факторів (тип гетерошару, температура, рівень збудження тощо), то дослідження конкретного механізму ФЛ буде проводити при тих умовах, де він проявляється найбільш яскраво.

Міжзонна рекомбінація. Цей канал люмінесценції проявляється у всіх досліджуваних шарах. Форма спектру при міжзонних переходах може бути описана виразом [9]

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

Розрахована за формулою (1) міжзонна смуга зображена на рис.1 пунктиром. Ширина забороненої зони бралась з вимірювань спектрів оптичного поглинання при цій же температурі. Як видно з рис.1, високоенергетичне крило спектрів ФЛ більшості гетерошарів (за виключенням гексагонального CdSe) описується виразом (1). Міжзонне випромінювання α -CdSe складається з двох смуг, які зумовлені переходами між зоною провідності та двома розщепленими внаслідок спин-орбітальної взаємодії ΔS_0 валентними підзонами. Для α -CdSe величина $\Delta S_0 \approx 0,04$ eV - невелика [10], отже фотони з $\hbar\omega = E_{gA} + \Delta S_0 \approx 1,79$ eV ще можуть вийти з кристалу. Для інших досліджуваних зразків величина спин-орбітального розщеплення досить значна ($\Delta S_0 \geq 0,04$ eV [10]), що не дозволяє спостерігати переходи між дальніми зонами в умовах використаного рівня збудження ($L \leq 10^{18}$ фот/с). Для виявлення таких смуг необхідні набагато більші рівні збудження $L \approx 10^{22}$ фот/с [11].

Таблиця. 1.

підкладинка	<i>p</i> -ZnTe	<i>n</i> -CdS	<i>n</i> -CdS	<i>n</i> -ZnSe	<i>n</i> -ZnSe	<i>n</i> -ZnS
структура	β	α	α	β	β	β
E_g підкладинки при 300 К, eV	2,28	2,5	2,5	2,7	2,7	3,66
наважка	Cd	Te	Se	Cd	Te	Se
гетерошар	<i>n</i> -CdTe	<i>p</i> -CdTe	<i>n</i> -CdSe	<i>n</i> -CdSe	<i>p</i> -ZnTe	<i>p</i> -ZnSe
E_g шару при 300 К, eV	1,5	1,5	1,75	2,05	2,28	2,7
смуги фотолюмінесценції	A, C	A, C	A, B, C	A, B	A, D, C	A, B, C

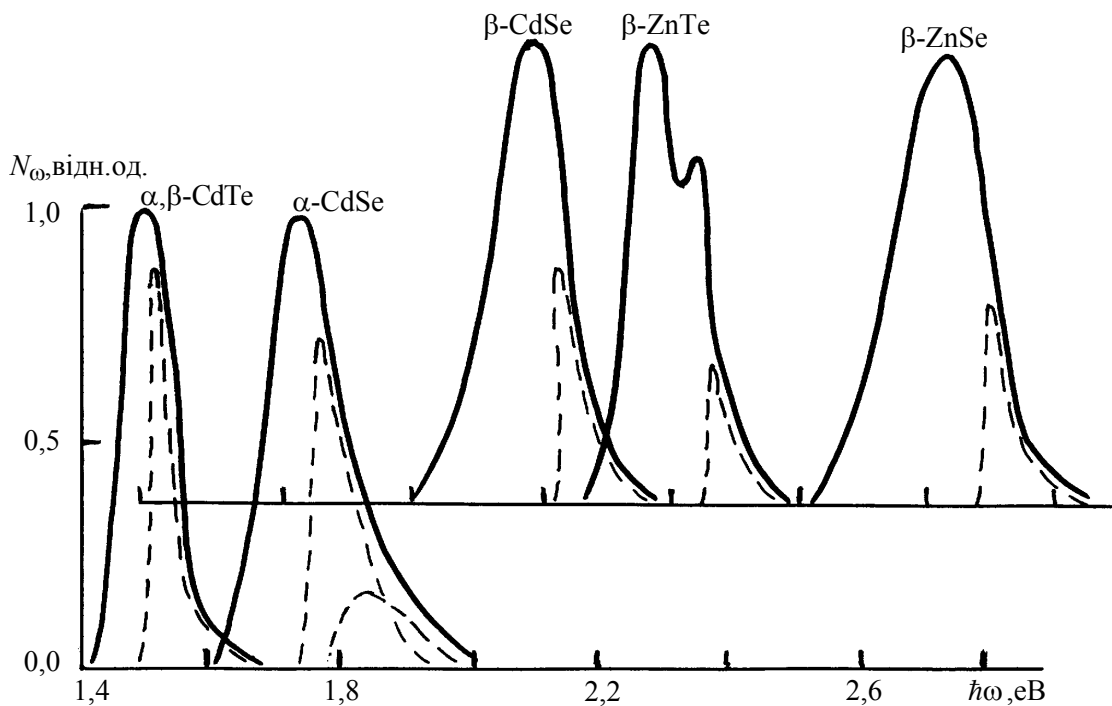


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів широкозонних II-VI сполук. $T=300$ К.

Екситонна люмінесценція. Хоча дане випромінювання спостерігається на багатьох зразках, аналіз проведемо для шарів *p*-ZnSe. Як видно з рис.2, смуга *B* при низьких *L* і *T* має чітко виражену структуру. Крім того, їй притаманні ще наступні властивості: 1) надзвичайно різкий високоенергетичний звал; 2) залежність інтенсивності випромінювання від *L* по закону $I \sim L^n$, причому $n \approx 1,5$; 3) з ростом *L* низькоенергетичне крило згладжується і залежить від енергії фотона за експоненційним законом, а $\hbar\omega_m$ зсувається в сторону менших енергій. Це свідчить про непружне розсіяння екситонів на вільних носіях заряду. При низьких рівнях збудження екситони взаємодіють з повздовжніми оптичними фононами, оскільки еквідистантна відстань між низькоенергетичними піками смуги *B* добре узгоджується з енергією *LO*-фонона в ZnSe, яке рівне 0,03 еВ [1,10]. Більш детальні дослідження показують, що екситон зв'язаний з акцепторним центром $E_a \approx 0,2$ еВ, який зумовлений однозарядною вакансією цинку V_{Zn}^- [12].

Відмітимо, що фононна структура екситонних смуг шарів сульфоселенідів кадмію не спостерігається навіть при найнижчих рівнях збудження. Це пов'язано з дещо меншою енергією *LO*-фонона, а також більшою концентрацією вільних носіїв заряду в таких шарах порівняно з ZnSe.

Домішкова рекомбінація. В спектрах ФЛ шарів телуриду та селеніду цинку спостерігається смуга *C*, якій притаманні наступні властивості: 1) незалежність положення максимуму від рівня збудження; 2) залежність $I \sim L$; 3) різниця енергій E_g узгоджується з глибиною акцепторного рівня E_a . Разом з тим, на відміну від симетричної смуги *C* в ZnTe, дана смуга в шарах ZnSe має затягнуте структурне низькоенергетичне крило. Відстань між піками цих еквідистантних смуг дорівнює енергії *LO*-фонона в селеніді цинку. Напівширина безфононної смуги, як і смуги *C* в ZnTe, складає $\sim 2kT$. Розглянуті властивості свідчать на користь рекомбінації носіїв через локальний центр, а контур смуги можна описати виразом [13]

$$N_\omega = \sum_{n=0}^{\infty} N_{\omega n} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_m + n \cdot \hbar\omega_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2)$$

де $n=0, 1, 2, \dots$, а σ - параметр, який зв'язаний з напівшириною ($\hbar\omega_{0,5}$) безфононної смуги співвідношенням

$$\sigma = \frac{(\hbar\omega_{0,5})}{8 \ln 2}. \quad (3)$$

Інтенсивність максимумів складових смуг описується формулою

$$N_{\omega n} = N_{\omega_0} \frac{\bar{M}}{n!}, \quad (4)$$

де \bar{M} - міра інтенсивності електрон-фононної взаємодії, експериментальна величина якої становить біля 0,7. Положення максимуму безфононної смуги ZnSe відповідає $E_a \approx 0,1$ еВ, що корелює з глибиною залягання комплексу акцепторного типу, до складу якого входить двозарядна негативна вакансія цинку V_{Zn}^{--} та однозарядна позитивна вакансія селену V_{Se}^+ [10]. Відсутність фононних повторень у смузі *C* шарів ZnTe зумовлена меншою енергією акцепторного рівня $E_a \approx 0,05$ еВ (V_{Zn}^-). В результаті він слабше взаємодіє з валентною зоною і відповідним фононним ансамблем.

Рекомбінація донорно-акцепторних пар (ДАП). Розглянемо загальні закономірності даної рекомбінації на прикладі смуги *D* телуриду цинку. Вона має наступні характерні властивості: 1) досить велику напівширину ($\sim 0,08$ еВ), яка слабо залежить від *T*; 2) максимум випромінювання зміщується з ростом *L* в бік більших енергій фотонів; 3) при низьких *T* проявляється структура. Зауважимо, що дана смуга не може бути інтерпретована в рамках моделі Юлса-Крегера через різну відстань між піками [14]. Крім того, навіть найбільша з них $\sim 0,02$ еВ не узгоджується з енергією *LO*-фонона ($\hbar\omega_0 \approx 0,026$ еВ) ZnTe [10,13].

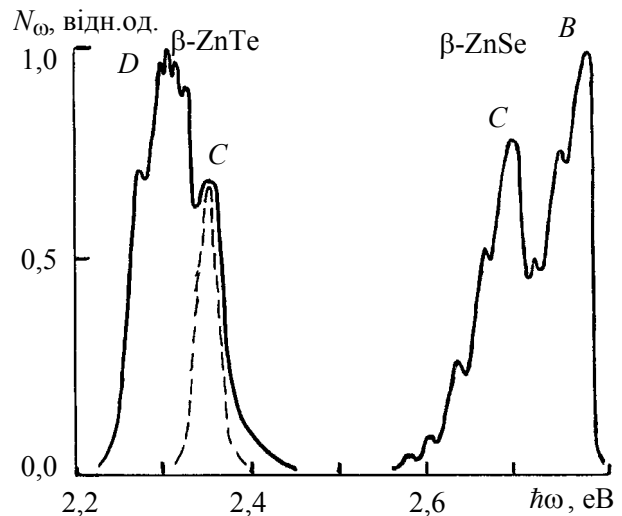


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції β -ZnTe та β -ZnSe при рівні збудження $L \approx 10^{16}$ фот/с. $T=80$ К.

Розглянуті вище особливості смуги D свідчать про рекомбінацію за участю ДАП. До їх складу входять власні дефекти ґратки - двозарядні від'ємні вакансії цинку (акцептори) і односторонні додатні міжвузловинні атоми цинку (донори). Глибина залягання акцепторів та донорів складають відповідно 0,145 та 0,03 еВ [1]. Формування смуги D парами $V_{Zn}^{--} - Zn_i^+$ підтверджується також узгодженням експериментальних і розрахункових границь області випромінювання. Відомо, що ДАП утворюються при перекритті хвильових функцій донорів і акцепторів, які визначаються їх борівськими радіусами [9]

$$R_{d,a} = 0,53 \cdot \varepsilon \left(\frac{m_{n,p}^*}{m_0} \right)^{-1} \quad (5)$$

Розрахунок за формулою (5) при $\varepsilon=9,7$, $m_n^* = 0,17m_0$ і $m_p^* = 0,6m_0$ [10] приводить до значень $R_d \approx 37 \text{ \AA}$ і $R_a \approx 8 \text{ \AA}$. Таким чином ДАП утворюються на відстанях $R_m \leq (R_d + R_a) \approx 45 \text{ \AA}$. Енергія квантів при цьому описується виразом [9]

$$\hbar\omega = E_g - E_a - E_d + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_m} \quad (6)$$

Для $E_g=2,39$ еВ, $E_a=0,145$ еВ, $E_d=0,03$ еВ, $R_m \approx 45 \text{ \AA}$ величина $\hbar\omega \approx 2,25$ еВ узгоджується з низькоенергетичним краєм смуги D (Рис.2). Високоенергетична границя розташована в області максимуму сусідньої смуги C , а $\hbar\omega \approx 2,35$ еВ відповідає, згідно (6), мінімальній відстані між партнерами ДАП $R_m \approx 7 \text{ \AA}$. Структура смуги D пояснюється дискретністю функції розподілу пар з відстанню [10]. Наявність таких елементарних смуг та їх перекриття адекватно пояснюють велику напівширину розглядуваної смуги та її слабку температурну залежність.

На завершення відмітимо, що наявність в спектрах ФЛ досліджуваних шарів тільки крайових смуг, в тому числі і екситонних, свідчать про їх досконалість. Крім того, гетерошари містять ізовалентну домішку (залишкові атоми металу або халькогену базової підкладки), що забезпечує їм високу радіаційну стійкість [15]. В зв'язку з цим, об'єкти досліджень можуть бути основою різноманітних оптоелектронних приладів, які працюють в жорстких умовах.

Автори висловлюють подяку професору В.П. Махнію за цінні поради під час виконання роботи.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Симашикевич А.В. Гетеропереходи на основе полупроводниковых соединений A^2B^6 . - Кишинев: Штиинца, 1980.
2. Шарма Б.А., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы / Пер. с англ. под ред. Ю.В. Гуляева. - М.: Сов. радио, 1979.
3. Kosyachenko L.A., Makhniy V.P. Preparation and properties of solid-state substation heterojunctions in II-VI compounds // J.Cryst.Growth. - 1991. - **110**. - P. 523-527.
4. Kosyachenko L.A., Makhniy V.P., Baranyuk V.Ye., Melnik V.V. Optoelectronic properties of diode heterostructures based on ZnS and ZnSe // J. Cryst. Growth. - 1992. - **112**. - P. 583-586.
5. Махній В.П. Механизм образования гетероструктур при твердофазном замещении на основе соединений A^2B^6 // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. - 1991. - **27**, 3. - С.619-620.
6. Makhniy V.P., Berezowsky M.M. Photoelectric properties of anisotypes heterojunctions of base band-gap II-VI compounds // Phys. Stat. Sol. (a). - 1996. - **156**. - P. 387-395.
7. Березовский М.М., Махний Е.В. Свойства CdSe, выращенных на подложках кубической и гексагональной модификаций // ФТП. - 1996. - **38**, №2. - С.646-648.
8. Баранюк В.Е., Барасюк Я.Н., Махний В.П., Фодчук И.М. Свойства слоев широкозонных II-VI соединений, полученных методом реакций твердофазного замещения // Петербургский журнал электроники. - 1997. - **1**, №14. - С.24-26.
9. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. - Минск: Наука и техника, 1975.
10. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К.Шейнкмана. - М.: Наука, 1986.
11. Мартынов В.Н. Люминесценция и фотопроводимость высокочистого селенида кадмия // Неорганич. материалы. - 1995. - **31**, №10. - С.1302-1306.
12. Сльотов М.М. Механізми люмінесценції шарів ZnSe та ZnS // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 32: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.72-77.
13. Физика и химия соединений A^2B^6 / Пер. с англ. под ред. С.А.Медведева. - М.: Мир, 1970.
14. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. - Киев-Одесса: Выща школа, 1988.
15. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6 . Получение, свойства, применение. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.