

ЗАСТОСУВАННЯ λ -МОДУЛЯЦІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ ШАРІВ ШИРОКОЗОННИХ II-VI ТА III-V СПОЛУК

Методом λ -модуляції виміряні оптичні спектри шарів широкозонних напівпровідників. Установлено, що дана методика дозволяє вивчити енергетичну структуру досліджуваних матеріалів і механізми випромінювальної рекомбінації в них.

The optical spectra of the layers of widegap semiconductors were measured by the method of λ -modulation. It is established that this method permits to study the energetic structure of investigating materials and the mechanisms of radiative recombination in them.

Використання широкозонних напівпровідників з $E_g > 2,3$ еВ в оптоелектроніці спричинено необхідністю розробки і створення приладів для короткохвильової області спектра [1]. Їх активною областю у більшості випадків є відносно тонкі шари, для створення яких використовують різні технологічні методи [2]. Першочергове завдання полягає у детальному вивченні енергетичної структури таких шарів, оскільки саме вона визначає основні фізичні властивості матеріалу. Для цього, як правило, використовують неруйнівні методи досліджень, зокрема, оптичні [3]. Але в класичному виконанні вони не завжди забезпечують необхідну чутливість і точність, у зв'язку з чим губиться частина корисної інформації. Значний вигравш у цьому плані дають диференціальні методи вимірювань [4,5]. Нижче описані результати досліджень оптичних спектрів, отриманих методом λ -модуляції.

Нами вивчалась фотолюмінесценція (ФЛ), оптичне поглинання (ОП) і відбивання (ОВ) шарів ZnSe, ZnTe, ZnS, GaN. Шари халькогенідів цинку отримувалися методом реакцій твердофазного заміщення на монокристалічних підкладках ZnSe та CdS. Зауважимо, що гетерошари ZnTe і ZnS мають кристалічну структуру базової підкладки (сфалерит і вюрцит), а також відносно високу досконалість завдяки перехідному шарові відповідних твердих розчинів [6]. Шари нітриду галію отримувались методом піролітичного осадження з неорганічних комплексів Ga на сапфірові підкладки [7]. Модуляція довжини хвилі випромінювання здійснювалася шляхом

коливання вхідного дзеркала монохроматора МДР-2. Світловий сигнал реєструвався за допомогою фотопомножувача ФЕУ-79 або ФЕУ-39А. Сигнал підсилювався за допомогою стандартної системи синхронного детектування і записувався на самописці КСП-4. Фотолюмінесценція збуджувалася азотним лазером з довжиною хвилі $\lambda \approx 0,337$ мкм. Опромінення зразків при дослідженні спектрів поглинання і відбивання здійснювалося галогенною лампою розжарення ELC/C. Немодульовані спектри ФЛ побудовані у координатах: кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій N_ω - енергія фотона $\hbar\omega$, а λ -ФЛ – похідна N'_ω від $\hbar\omega$. Диференціальні спектри ОП і ОВ побудовані з урахуванням модуляції спектрального розподілу джерела [5]. Виміри проводилися в діапазоні температур: 77-300 К.

Характерними ознаками λ -модульованих спектрів є їх складна (часто асиметрична) форма з відповідною структурою, на відміну від монотонних вихідних кривих. Особливості структури (максимум, мінімум, нуль, перегини) залежать від характеру фізичних процесів, які відповідають за формування складових смуг певної напівширини.

Зокрема в диференціальних спектрах ФЛ GaN<Zn> (рис.1) максимуму вихідного спектра $\hbar\omega_m = 2,8$ еВ при 300 К відповідає нуль похідної. Еквідистантна відстань між сходами, які позначені вертикальними рисками, дорівнює енергії LO-фонону ($\hbar\omega \approx 0,09$ еВ) в GaN [7,8]. Відомо, що цинк у нітриді галію утворює акцепторні стани з глибиною залягання $E_a \approx 0,62$ еВ.

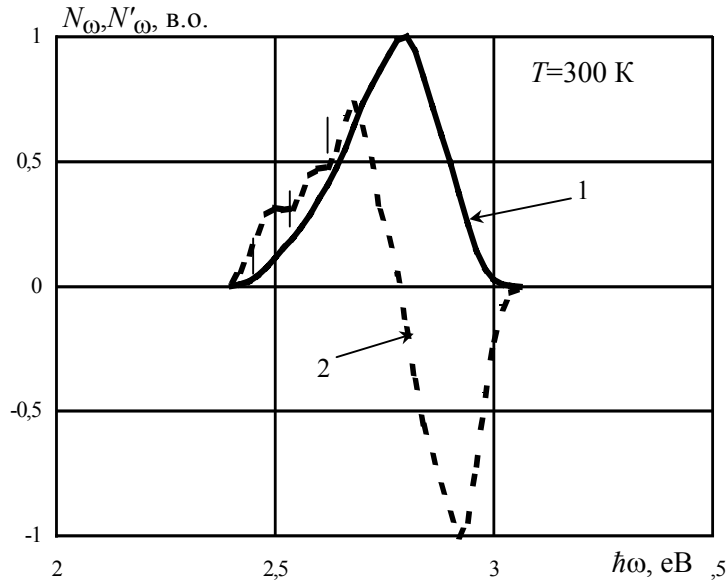


Рис. 1. Спектри ФЛ (1) і λ -ФЛ (2) шарів GaN<Zn>.

Отже, ФЛ GaN<Zn> обумовлена рекомбінацією вільних електронів з дірками, які зв'язані на акцепторних центрах Zn. Цей елементарний рекомбінаційний процес супроводжується поглинанням одного і випромінюванням трьох LO-фононів. Відзначимо, що розглянуті особливості не вдається виявити не тільки з прямих дослідів, але й при застосуванні аналітичного методу Алєнцева-Фока [8]. Це пояснюється однаковою залежністю інтенсивностей складових фононних смуг при зміні умов збудження [4].

Використання модуляції довжини хвилі при дослідженні ФЛ дозволяє значно спростити експериментальне розділення різних рекомбінаційних процесів, які відбуваються одночасно. Розв'язання даної задачі за допомогою немодульованих спектрів вимагає вибору відповідних умов (температури, типу домішки та її концентрації, рівня збудження тощо), коли той чи інший канал рекомбінації проявляє себе найбільш яскраво [10]. Аналіз диференціальних спектрів ФЛ свідчить на користь наступних механізмів випромінювальної рекомбінації: міжзонної A, екситонної B, домішкової C і за участі донорно-акцепторних пар ДАП D (рис.2).

Зауважимо, що міжзонну рекомбінацію на немодульованих спектрах можна виявити тільки розрахунковим шляхом. Форма спектра при цьому описується відомим виразом [11]:

$$N_{\omega} \approx (\hbar\omega)^2 \cdot \sqrt{(\hbar\omega - E_g)} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right)$$

λ -модульовані спектри ФЛ дають пряме підтвердження цього каналу рекомбінації. Аналогічно підтверджується присутність екситонної люмінесценції, яка спостерігалась на багатьох зразках. Так, зокрема, в шарах p-ZnSe вона характеризується смугою B з $\hbar\omega_m=2,79$ eV (рис.2). За попередніми дослідженнями цей пік відповідає екситону, зв'язаному з акцепторним рівнем міжвузловинного селену [14]. Домішкова люмінесценція C в λ -модульованих спектрах проявляє себе в залежності від рівня збудження. Для домінуючої смуги у звичайному спектрі ФЛ p-ZnSe, легованого Sb чи K, максимуму $\hbar\omega_m=2,7$ eV відповідає нуль у λ -ФЛ (рис.2). Еквідистантні перегини на кривій $N'_{\omega}(\hbar\omega)$ розташовані на відстані 0,03 eV, що відповідає енергії LO-фонону в ZnSe [12]. Смуги за їх участю не проявляють себе в звичайних спектрах. У цілому, рекомбінація вільних електронів та зв'язаних на акцепторних центрах дірок супроводжується випромінюванням чотирьох LO-фононів. Для гетерошарів p-ZnTe переходи вільних електронів на акцепторні центри власних вакансій цинку V_{Zn}^- ($E_a \approx 0,05$ eV) і V_{Zn}^{--} ($E_a \approx 0,145$ eV) не є домінуючим процесом і тому проявляють себе у вигляді перегинів при енергіях 2,35 eV і 2,23 eV відповідно (рис.2). На немодульованих спектрах ці смуги експериментально не спостерігаються, а входять до широкій домінуючої смуги, яка зумовлена рекомбінацією на ДАП [11]. Характерною ознакою цього виду рекомбінації є зміщення

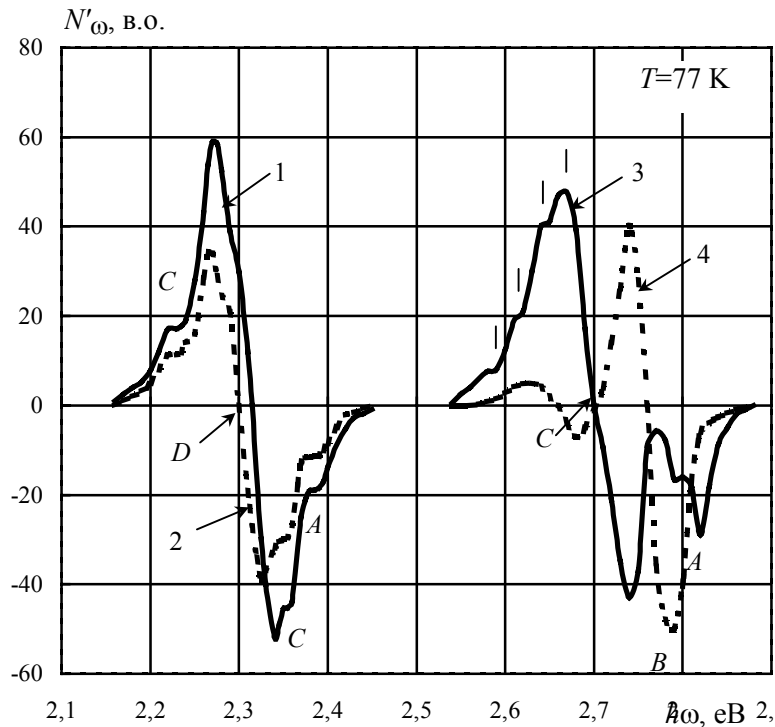


Рис.2. Спектри λ -ФЛ шарів: ZnTe (1,2), ZnSe<Sb> (3), ZnSe<K> (4).

максимуму випромінювання з ростом рівня збудження L в сторону більших енергій фотонів. Використання λ -модуляції дозволяє чітко спостерігати цей процес: 2,30 eV при $L=10^{17}$ фот/с та 2,31 eV при $L=10^{18}$ фот/с (криві 1,2 на рис.2). Перегини кривої $N'_\omega(\hbar\omega)$ в області $\hbar\omega \approx 2,28-2,34\text{ eV}$ відповідають структурі смуги D , яка зумовлюється дискретністю функції розподілу пар з відстанню між партнерами у кристалічній ґратці [11,12]. На звичайних спектрах такі складові смуги, як правило, спостерігаються тільки при 4,2-30 K [10]. Метод λ -модуляції дозволяє також визначити такий важливий параметр матеріалу, як ширина забороненої зони E_g . Зокрема, для шарів p -ZnTe, отриманих на більш широкозонному n -ZnSe, максимум диференціального спектра ОП відповідає $E_g=2,28\text{ eV}$ при 300 K (рис.3). Аналогічні залежності спостерігаються на інших напівпровідникових шарах сполук, отриманих на підкладках з більшою E_g .

У випадку гетерошарів з E_g більшою за ширину забороненої зони підкладки ОП не може бути використаним для знаходження їх основних параметрів. Тому більш зручним і надійним є аналіз спектрів оптичного відбивання, які також містять інформацію про зонну структуру досліджуваного матеріалу. Сказане ілюструється

даними, наведеними на рис.4 для шарів ZnS, отриманих на більш вузькозонній підкладці CdS. Найбільш високоенергетичний пік ФЛ відповідає $\hbar\omega \approx 3,3\text{ eV}$, що на $\sim 0,4\text{ eV}$ менше від E_g сульфиду цинку гексагональної модифікації [12]. Цій енергії відповідає гострий і найменш енергетичний пік у диференціальному спектрі ОП (рис.4).

Отже, застосування λ -модуляції дозволяє виявити тонку структуру оптичних спектрів, що дає змогу встановити чи уточнити енергетичне положення центрів та механізми рекомбінаційних процесів.

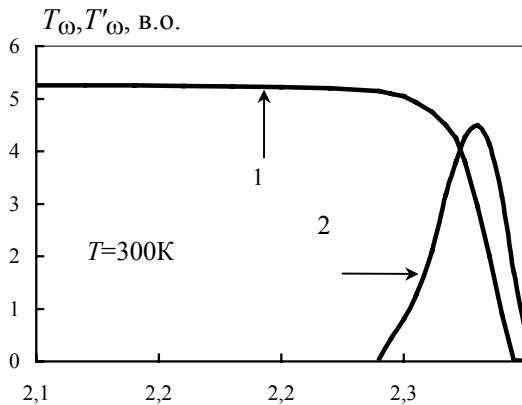


Рис.3. Спектри ОП (1) та λ -ОП (2) шарів ZnTe.

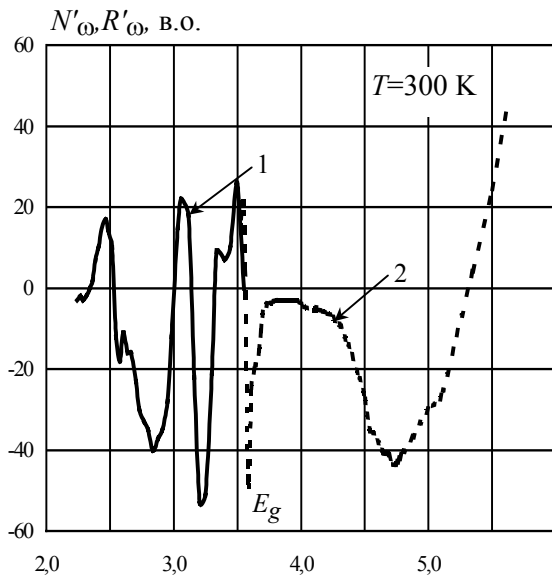


Рис.4. Спектры λ -ФЛ (1) та λ -ОВ (2) шарів ZnS.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А.Н.Георгобиани, М.К.Шейнкмана. - М.: Наука, 1986.
2. Шарма Б.А., Пурухит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы / Под ред. Ю.В.Гуляева. - М.: Сов.радио, 1979.
3. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. - М.: Высш.школа, 1987.
4. Кардона М. Модуляционная спектроскопия / Под ред. А.А.Каплянского. - М.: Мир, 1972.
5. Георгобидани А.Н., Грузинцев А.И., Озеров Ю.В., Тигиняну Н.М. Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках // Тр.ФИАН. - 1985. - **163**. - С.39-100.
6. Махний В.П. Механизм образования гетероструктур при твердофазном замещении на основе соединений A^2B^6 // Изв.АН СССР. Неорг.матер. - 1991. - **27**, № 3. - С.619-620.
7. Добрынин А.В., Слетов М.М., Смирнов В.В. Люминесцентные свойства нитридов галлия и галлия-алюминия // ЖПС - 1991. - **55**, №5. - С.861-863.
8. Manchon D.D., Barker A.S., Dean P.J., Zetterstrom R.B. Optical studies of the phonons and electrons in gallium nitride // Sol.St.Comm. - 1970. - **8**. - P.1227-1231.
9. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Тр.ФИАН. -1972. - **59**. - С.3-24.
10. Махний О.В., Сльотов М.М., Фодчук І.М. Механізми люмінесценції у гетерошарах твердофазного заміщення широкозонних II-VI сполук // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 40: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.65-68.
11. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. - Минск: Наука и техника, 1975.
12. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. - М.: Мир, 1970.
13. Махний В.П., Слетов М.М., Чабан Ю.Я. Фотолюминесценция кристаллов p- ZnSe // Неорг. матер. - 1998. - **34**, №9. - С.1031-1033.
14. Makhniy V.P., Kuchuk A.V., Slyotov M.M., Sobischanskiy B.M., Chaban Yu.Ya. The nature of edge emission in ZnSe crystals doped by I and V group elements // Abstr. Third international school-conference: Chernivtsi. - 1999. - P.153.