

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ZnSe:Yb З МОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

Експериментально показано, що обробка монокристалічних підкладок ZnSe:Yb у розчині $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ приводить до утворення квантово-розмірної поверхневої структури. Вона викликає суттєве зростання ефективності блакитної смуги люмінесценції, а також появу випромінювання в області енергій більших за ширину забороненої зони ZnSe.

Ключові слова: селенід цинку, ітербій, модифікація, квантово-розмірна поверхнева структура, люмінесценція.

Экспериментально показано, что обработка монокристаллических подложек ZnSe:Yb в растворе $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ приводит к образованию квантово-размерной поверхностной структуры. Она вызывает существенный рост эффективности голубой полосы люминесценции, а также появление излучения в области энергий больших ширины запрещенной зоны ZnSe.

Ключевые слова: селенид цинка, иттербий, модификация, квантово-размерная поверхностная структура, люминесценция.

Experimentally shown that treatment of single-crystal substrates ZnSe:Yb in a solution of $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ results in a quantum-dimensional surface structure. It is you, induce a significant increase in efficiency of blue luminescence band and the appearance of radiation in the energy larger than the band gap width of ZnSe..

Keywords: zinc selenide, ytterbium, modification, quantum-dimensional surface structure, luminescence.

Перспективність селеніду цинку в короткохвильовій оптоелектроніці стимулює дослідження, які спрямовані на пошук технологій покращення параметрів матеріалу і приладів на його основі. Звернемо увагу на те, що об'ємні кристали ZnSe містять значну кількість неконтрольованих домішок і власних точкових дефектів, які утворюють центри захоплення і рекомбінації в забороненій зоні напівпровідника [1]. Вони, зазвичай, і визначають фізичні властивості свіжовирощених кристалів, які не завжди відповідають необхідним вимогам, і тому з чим використовують різні додаткові технологічні операції. Останні полягають у проведенні термічних відпалів у вакуумі або насиченій парі власних компонент, легуванні простими або мало використовуваними домішками – ізовалентними, амфотерними, 3d-елементами [2]. До них також слід віднести рідкоземельні елементи, введення яких у кристали II-VI

напівпровідників викликають у них "ефект очищення" [3]. Стосовно селеніду цинку він проявлявся зменшенні концентрації донорної домішки і ефективності екситонної люмінесценції як результат легування кристалів n-ZnSe ітербієм (Yb) у процесі їх вирощування [4]. Подальшого покращення люмінесцентних параметрів і характеристик цього матеріалу можна досягти шляхом модифікації поверхневих шарів підкладок, без зміни їх об'ємних властивостей. Перспективною у даному плані може виявитись технологія створення квантово-розмірної структури, яка стосовно кристалів телуриду кадмію дозволила значно зменшити швидкість поверхневої рекомбінації і суттєво покращити фізико-технічні параметри фоточутливих поверхнево-бар'єрних структур на їх основі [5]. Дана робота присвячена дослідженню впливу модифікації поверхні підкладок ZnSe:Yb на їх оптичні властивості.

Зразки і методи дослідження

Вихідними підкладками слугували пластинки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм³, які були вирізані з об'ємного кристалу ZnSe, вирощеного з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Легування домішкою ітербію здійснювалась методом дифузії з газової фази у закритому об'ємі. Процес проводився в евакуйованій до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі, у протилежних кінцях якої знаходились підкладка і шихта. Остання містила наважки Yb та елементарного Se, який створював протитиск, що запобігав ерозії поверхні. Після відпалу підкладки піддавались хімічній обробці у різних розчинах, у результаті чого отримувались зразки із дзеркальною (тип 1) і матовою (тип 2) поверхнями. Для створення дзеркальної поверхні використовувався травник складу $\text{CrO}_3:\text{HCl}=2:3$, а матової – $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$. Вилучення продуктів травлення здійснювалось шляхом тривалої (5–10 хв) відмивки у киплячій дистильованій воді та короточасного (5–10 с) ополіскування зразків у концентрованій оцтовій кислоті.

Люмінесценція збуджувалась N_2 -лазером з довжиною хвилі $\lambda_m \approx 0,337$ мкм, а спектри випромінювання N_ω вимірювались на універсальній установці, яка допускала звичайний і диференційний режим роботи. Комплекс утримував дифракційний монохроматор МДР-23 і стандартну систему синхродетектування з автоматизованим записом спектральних характеристик. Джерелами випромінювання при вимірюванні спектрів пропускання T_ω і диференційного відбивання R'_ω слугувала галогенна лампа з "гладким" спектром. Схема установки і методика вимірювання звичайних і диференційних оптичних спектрів детально описана в роботі [2].

Обговорення результатів досліджень

На рис. 1 видно, що спектр фотолюмінесценції (ФЛ) базових кристалів ZnSe складається з двох смуг – червоної (R) і блакитної (B), крива 1. Перша з них зумовлена рекомбінацією на донорно-акцепторних парах (ДАП), до складу яких входять додатні од-

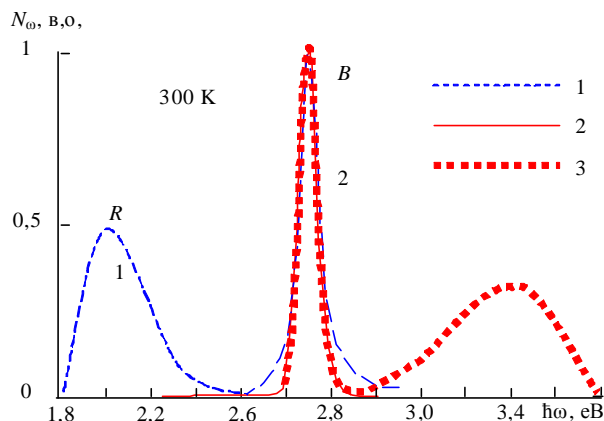


Рис. 1. Нормовані у максимумах спектри фотолюмінесценції зразків ZnSe (1) і ZnSe:Yb (2) із дзеркальною та ZnSe:Yb (3) матовою поверхнями.

нозарядні вакансії селену V_{Se}^\bullet і від'ємні двозарядні вакансії цинку V_{Zn}'' [2]. Легування ітербієм викликає повне "гасіння" R-смуги, що свідчать про "ефекти очищення" зразків від точкових дефектів, відповідальних за формування даної смуги. Ними, на наш погляд, є вакансії цинку, які "заліковуються" атомами домішки Yb, у результаті чого зменшується концентрація донорно-акцепторних пар $V_{\text{Zn}}''V_{\text{Se}}^\bullet$. Вивільнені зі складу ДАП вакансії селену, які є мілкими донорами, викликають збільшення концентрації даних локальних центрів. Підтвердження цього є зростання інтенсивності B-смуги, яка після легування зразків Yb збільшується у декілька разів.

Ще більша ефективність B-смуги спостерігається у зразках типу 2 з матовою поверхнею, спектр люмінесценції яких також значно відрізняється від кривих N_ω зразків типу 1. Найбільш характерною особливістю цього спектра (крива 3 на рис. 1) є наявність фотонів з енергією $\hbar\omega$, яка помітно перевищує ширину забороненої зони селеніду цинку ($E_g \approx 2,7$ eV при 300 K [1]). Відмітимо, що високоенергетичне випромінювання не може викликатися люмінесценцією іншої хімічної сполуки, яка утворилась у результаті хімічної обробки в процесі модифікації поверхні, наприклад, ZnO. Це підтверджується ідентичністю форми диференційних спектрів оптичного відбивання зразків обох типів, поло-

ження піків на яких співпадають і відповідають E_g селеніду цинку. Звернемо увагу також на те, що пік на кривій R_w' , спеціально створених шарів ZnO на підкладках ZnSe, знаходиться поблизу 3,3 еВ [6].

Отже, слід допустити, що люмінесценція в області енергій $\hbar\omega > E_g$ зумовлена іншими причинами. Найбільш ймовірною з них може бути наявність квантово-розмірної структури, яка утворилась на поверхні зразків типу 2 у результаті хімічного травлення. Це підтверджується зіставленням розглянутих вище спектрів люмінесценції з кривими N_ω , отриманих на монокристалічних підкладках CdTe з квантово-розмірною поверхнею структурою [5]. Остання утворюються на цих зразках у результаті процесів самоорганізації, її наявність підтверджується експериментально АСМ-топограмами. Вони показують, що поверхня складається з зерен, латеральні розміри яких знаходяться у межах 30-300 нм, а самі вони мають форму пірамід. При цьому найбільш короткохвильове випромінювання (у тому числі й розмитий максимум) формується вершинами пірамід, а відсутність на кривій N_ω чіткої структури при $\hbar\omega > E_g$ зумовлено дисперсією розмірів малих нанозерен.

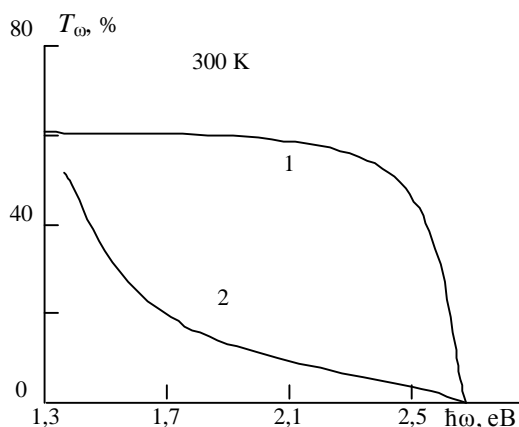


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання зразків ZnSe:Yb із дзеркальною (1) і матовою (2) поверхнями.

Відмітимо, що піраміди, що мають більші розміри, відносно слабо впливають на спектральний розподіл високоенергетичною випромінювання, однак, викликають суттєву зміну оптичного пропускання T_ω , рис. 2.

У першу чергу звернемо увагу на різке зменшення величини абсолютного значення T_ω при $\hbar\omega < E_g$ для зразків типу 2, що пояснюється збільшенням ролі процесів розсіяння на нанозернах більших розмірів. Натомість, високоенергетичні "крила" кривих T_ω обох типів зразків відсікають на осі абсцис величини $\hbar\omega$, які близькі до E_g селеніду цинку. Це є додатковим свідченням відсутності утворення нової хімічної сполуки в результаті процесу модифікації поверхні.

Висновки

Отже, наведені результати показують, що легування бездомішкових розплавних кристалів селеніду цинку ітербієм з парової фази викликає перебудову ансамблю точкових дефектів. Це приводить до "гасіння" червоної смуги люмінесценції і "розгорання" блакитної B-смуги. Встановлено, що модифікація поверхні зразків ZnSe:Yb шляхом обробки в розчині $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ приводить не лише до подальшого зростання інтенсивності B-смуги, але й до появи в спектрі випромінювання широкої безструктурної смуги в області енергій, більших за ширину забороненої зони ZnSe. Спостережувані характеристики пояснюються наявністю квантово-розмірної поверхневої структури, яка виникає у процесі модифікації підкладок ZnSe:Yb.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Физика соединений A^2B^6 . / Под редакцией Гергобиани А.Н. и Шейнкмана М.К. – М.: Мир. 1986.
2. Сльотов М.М. Механізми люмінесценції в дифузійних шарах широкозонних II-VI напівпровідників. // Дис... докт. фіз.-мат. наук. – Чернівці. 2007.
3. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). – М.: Физматлит. 2004.
4. Иванова Г.Н., Касиян В.А., Недеогло Д.Д. Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов ZnSe, легированных иттербием // ФТП. 1995. – 29 (4). – С.621-626.
5. Скрипник М.В. Властивості фоточутливих діодних структур на основі монокристалічного CdTe // Дис... канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці. 2009.
6. Makhniy V.P., Sletov M.M., Khushnutdinov S.V. Preparations of ZnO heterolayers on zinc chalcogenide substrates. // Inorg. Materials. – 2007. – (43) 12. – P.1304-1306.