

УДК 535.37

В.П. Махній¹, В.В. Мельник¹, М.М. Сльотов¹, І.В. Ткаченко²¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
58012 Чернівці, Україна, e-mail: volvmel@mail.ru² Чернівецький торгово-економічний інститут, Центральна пл., 6, 58001 Чернівці, Україна

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЗОВАЛЕНТНО-ЗАМІЩЕНИХ ШАРІВ СЕЛЕНІДУ КАДМІЮ

© Махній В.П., Мельник В.В., Сльотов М.М., Ткаченко І.В., 2011

V.P. Machniy, V.V. Melnyk, M.M. Sliotov, I.V. Tkachenko

OPTICAL PROPERTIES OF ISOVALENT-SUBSTITUTED CADMIUM SELENIDE LAYERS

© Machniy V.P., Melnyk V.V., Sliotov M.M., Tkachenko I.V., 2011

На підкладках селеніду цинку методом ізовалентного заміщення виготовлено шари $Cd_{1-x}Zn_xSe$, склад яких визначається температурою відпалу і визначено умови синтезу шарів селеніду кадмію кубічної модифікації. Досліджено оптичні властивості отриманих шарів і встановлено механізми випромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: селенід цинку, селенід кадмію, ізовалентне заміщення, люмінесценція, оптичне відбивання.

Layers of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ by isovalent substitution are produced on ZnSe substrates. Their composition is determined by annealing temperature. The conditions for synthesis of cadmium selenide layers of cubic modification are defined. The optical properties of the obtained layers and the mechanisms of emissivity recombination are investigated.

Key words: zinc selenide, cadmium selenide, isovalent substitution, luminescence, optical reflection.

Вступ

Відомо, що селенід кадмію залежно від умов виготовлення може мати гексагональну (α) або кубічну (β) структури, які відрізняються шириною забороненої зони E_g [1]. Так, остання для β -CdSe значно перевищує E_g α -CdSe (2,0 eV проти 1,75 eV при 300 K), що дозволяє розширити спектральний діапазон, а також підвищити температуру експлуатації та напругу лавинного пробоя сенсорів на основі β -CdSe. Для виготовлення шарів селеніду кадмію використовували метод ізовалентного заміщення, який має низку переваг над іншими традиційними способами отримання тонких напівпровідникових шарів і плівок [2]. Оскільки за цієї технології один з атомів базової бінарної сполуки АВ заміщується ізовалентним атомом С, який входить до складу утвореного гетерошару, то хімічний склад останнього буде визначатись температурою синтезу T_b . При цьому залежно від T_b може утворюватись нова бінарна сполука АС (чи СВ) або потрійний твердий розчин типу AC_xB_{1-x} (чи $A_{1-x}C_xB$). У зв'язку з цим актуальним є встановлення оптимальних режимів виготовлення гетерошарів бінарного складу, яке зручно проводити з використанням оптичних методів досліджень.

Об'єкти і методики досліджень

Базовими підкладками слугували пластинки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм, які вирізали з об'ємного кристала β -ZnSe. Останній був вирощений методом Бріджмена з розплаву стехіомет-

ричного складу під тиском інертного газу. В області кімнатних температур підкладки мали низьку ($\sim 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) електронну провідність, а спектр випромінювання утримував дві смуги з максимумами при 1,85 і 2,7 еВ [3]. Гетерошари селеніду кадмію створювалися ізотермічним відпалом пластинок ZnSe у насиченій парі кадмію. Процес відбувався у відкачаній до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі в діапазоні температур 700–1000 °С. Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалась N_2 -лазером з $\lambda_{\text{max}} \approx 0,337$ мкм, а спектр випромінювання N_{ω} записувався в автоматичному режимі з використанням монохроматора МДР-23 і стандартної схеми синхронного детектування. Установка давала змогу вимірювати оптичні спектри у двох режимах – звичайному і диференціальному [4]. Джерелом світла під час дослідження спектрів відбивання слугувала галогенна лампа з "гладким" спектром випромінювання. Наведені у роботі оптичні спектри скориговані з урахуванням нелінійностей елементів вимірювального комплексу. Для зміни рівня збудження у межах чотирьох порядків використовувався набір каліброваних нейтральних світлофільтрів.

Обговорення результатів

Дослідження показали, що в результаті відпалу на поверхні утворюється нова хімічна сполука з меншою, ніж у підкладки, шириною забороненої зони. Остання визначалася з диференціальних спектрів оптичного відбивання R'_W , один з яких наведено на рис. 1. Величині E_g відповідає "від'ємний" максимум на кривій R'_W , який з підвищенням температури відпалу зсувається у високоенергетичну область. При цьому залежність $E_g(T_b)$ має мінімум в околі 800 °С (рис. 2), а $E_g \approx 2,0$ еВ і узгоджується з літературними даними для кубічного CdSe [1]. Збільшення величини E_g з ростом T_b свідчить про утворення твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$, ширина забороненої зони якого залежить від x і може змінюватись від 2,0 еВ ($x=0$) до 2,7 еВ ($x=1$).

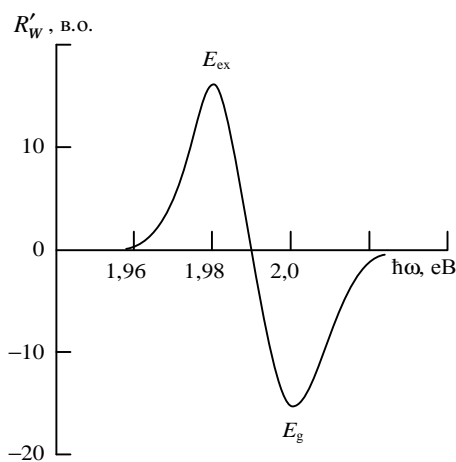


Рис. 1. Диференціальний спектр оптичного відбивання шарів CdSe, виготовлених при температурі 800 °С

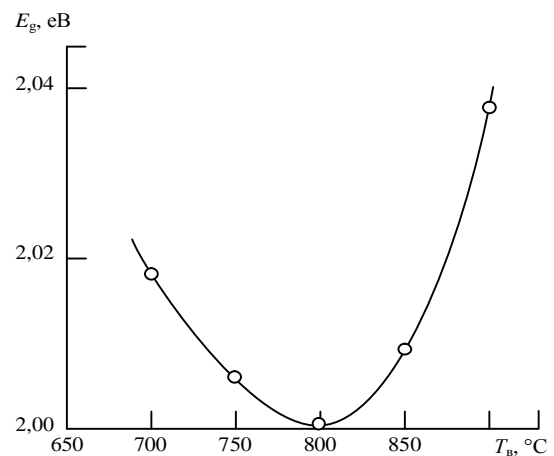


Рис. 2. Залежність ширини забороненої зони виготовленого шару від температури відпалу

Зауважимо, що твердий розчин не існує, якщо якщо Zn входить у селенід кадмію як ізовалентна домішка. При цьому його концентрація N_{Zn} не повинна перевищувати 10^{19} см^{-3} і не має впливати на E_g . Приймаючи концентрацію кадмію у бінарній сполуці CdSe такою, що дорівнює $N_{\text{Cd}} \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, отримаємо для $x = N_{\text{Zn}}/N_{\text{Cd}} \approx 0,001$. При лінійному законі зміни $E_g(x)$ це відповідає значенню 2,001 еВ, що не суперечить величині E_g , знайденій зі спектрів оптичного відбивання. У зв'язку з цим розглянемо детальніше випромінювальні властивості шарів CdSe, синтезованих саме при 800 °С.

Звичайний спектр фотолюмінесценції N_{ω} таких зразків в області кімнатних температур представлений однією достатньо вузькою смугою з максимумом $\hbar\omega_m \approx 2,03$ еВ (рис. 3), що

перевищує E_g для β -CdSe. Суперечність усувається, коли допустити, що випромінювання зумовлене міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду. Як видно з рис. 3, високоенергетичний “хвіст” кривої N_ω добре описується відомим виразом для міжзонних переходів

$$N_w \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right), \quad (1)$$

якщо E_g прийняти 2,0 еВ. Надлишкове над міжзонним випромінювання в області низьких енергій свідчить про наявність іншого каналу рекомбінації. Останнім може бути екситонне випромінювання, внесок якого у крайову люмінесценцію істотний у матеріалах з ізовалентною домішкою, навіть при високих температурах [3].

Це допущення експериментально підтверджується дослідженням диференціальних спектрів випромінювання N'_w , рис. 3. З нього видно, що на кривій 3 спостерігаються два максимуми, причому “від’ємний” відповідає E_g , а “додатний” зсунутий у низькоенергетичну область і знаходиться при $\hbar\omega_{ex} \approx 1,98$ еВ. Зменшення рівня збудження призводить до зміщення $\hbar\omega_{ex}$ в область більших енергій, що є характерним для анігіляції вільних екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [5]. Енергію зв’язку екситона E_{ex} можна знайти з виразу $E_g - \hbar\omega_{ex}$, яка виявилась ~ 20 мЕВ. Звернемо увагу на те, що таке саме значення отримується й зі спектрів оптичного відбивання (рис. 1), причому екситону відповідає “додатний” максимум на кривій R'_w .

Підвищення температури синтезу призводить до утворення твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xSe$ і адекватного зміщення максимумів кривих N_ω у високоенергетичну область. При цьому також спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції більше ніж у три рази при зміні T_b від 800 до 1000 °С. У першому наближенні це пояснюється відсутністю ізовалентної домішки у твердих розчинах і як наслідок цього – зменшенням ймовірності випромінювальної рекомбінації. Остаточну відповідь на це питання можуть дати додаткові дослідження, які виходять за межі цієї роботи.

Висновки

Отже, використання методу ізовалентного заміщення дозволяє отримувати на підкладках ZnSe шари $Cd_{1-x}Zn_xSe$, молярний склад яких визначається температурою синтезу. Встановлено, що коли вона близька до 800 °С ширина забороненої зони шару становить 2,0 еВ і відповідає E_g селеніду кадмію кубічної модифікації. Випромінювання таких зразків є суперпозицією міжзонної рекомбінації та анігіляції вільних екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду.

1. Физика и химия соединений A^2B^6 / Пер. с англ. под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир. 1970. – 624 с. 2. Makhniy V.P., Varanyuk V.Ye., Demich M.V. et al. Isovalent substitution a perspective methods of producing heterojunction optoelectronics devices // Proc / SPIE. – 2000. – Vol. 2425. – P. 272–276. 3. Сльотов М.М. Механізми люмінесценції в дифузійних шарах широкозонних II–VI напівпровідників: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. – Чернівці, 2007. – 36 с. 4. Махній В.П. Принципи та методи модуляційної спектроскопії. – Чернівці: Рута, 2001. – 101 с. 5. Koh Era, Langer D.V. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence. – 1970. – Vol. 1–2. – P. 514–527.

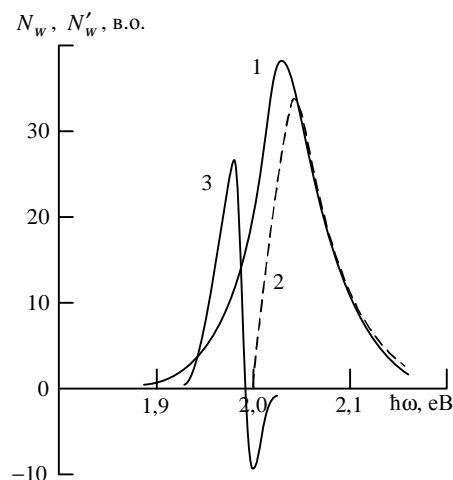


Рис. 3. Звичайний (1) та диференціальний (3) спектри фотолюмінесценції шарів CdSe, синтезованих при 800 °С. Крива (2) розрахована за формулою (1)