

УДК 539.216.2:535

В.В. Мельник, М.М. Сльотов, Б.М. Собіщанський, Ю.Я. Чабан
Оптичні властивості плівок селеніду цинку

*Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича
м.Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, Україна тел. (03722)44221,
E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua*

Досліджені спектри поглинання та фотолюмінесценції плівок селеніду цинку. Домінуючим є випромінювання в синьо-блакитній області спектра. Воно визначається генераційно-рекомбінаційними процесами за участю енергетичних станів, зумовлених власними точковими дефектами кристалічної ґратки та міжзонною випромінювальною рекомбінацією.

Ключові слова: селенід цинку, поглинання, λ -модуляція, фотолюмінесценція, точкові дефекти, рекомбінація.

Стаття поступила до редакції 7.06.2001; прийнята до друку 3.10.2001.

I. Вступ

Однією з актуальних проблем сучасної твердотільної електроніки є одержання ефективної люмінесценції в синьо-блакитній та ультрафіолетовій областях спектра. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям перспективним з цієї точки зору залишається селенід цинку [1]. Вже самі технологічні умови отримання спеціально не легованих монокристалів ZnSe забезпечують утворення цілого ансамблю власних точкових дефектів (ВТД) кристалічної ґратки [2], які й визначають його електричні та люмінесцентні властивості. Самокомпенсація ВТД призводить до низької електропровідності монокристалів, а присутні в них двозарядні негативні вакансії цинку V_{Zn}'' (акцептори) та однозарядні вакансії селену V_{Se}^{\bullet} (донори) [3], об'єднуючись у донорно-акцепторні пари (ДАП), зумовлюють самоактивоване оранжеве випромінювання. Тому одною з актуальних проблем є одержання ефективної люмінесценції в синьо-блакитній області

спектра. При цьому суттєвим з точки зору створення приладів на основі структур типу метал-напівпровідник та метал-діелектрик-напівпровідник є виготовлення саме плівок ZnSe з високою питомою провідністю. У даній роботі наведені результати досліджень оптичних процесів при поглинанні і люмінесценції в спеціально не легованих плівках селеніду цинку.

II. Об'єкти та методики досліджень

Плівки селеніду цинку отримувалися хімічним осадженням з парової фази. Їх монокристалічність підтверджується електронно- та рентгенографічними дослідженнями, а питомий опір складає величину $\sim 10^{-1}$ Ом-см. Ширина забороненої зони E_g визначалася з досліджень довгохвильового краю оптичного поглинання [4]. Як відомо, для прямих міжзонних переходів коефіцієнт поглинання α залежить від енергії фотонів $\hbar\omega$ згідно виразу:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0(E_g - \hbar\omega)^{1/2}, \quad (1)$$

де α_0 - параметр, який не залежить від $\hbar\omega$. Для досліджуваних зразків експериментальна залежність $\alpha^2(\hbar\omega)$ при зміні α в межах шести порядків апроксимується прямою лінією, екстраполяція якої до перетину з віссю енергій дозволила визначити ширину забороненої зони $E_g = 2,7$ еВ, що корелює з літературними даними [2,3].

При оптичних дослідженнях в області домішкового поглинання використовувався метод λ -модуляції [5]. Це дозволило виділити особливості, які погано розрізняються в спектрах, виміряних за класичною методикою [4]. В якості джерела світла використовувалася галогенна лампа з гладким у досліджуваній області довжин хвиль (0,4-0,65 мкм) спектром.

Фотолюмінесценція (ФЛ) збуджувалася випромінюванням азотного лазера ЛГИ - 21 з $\lambda_m = 0,337$ мкм. Спектри ФЛ побудовані з урахуванням апаратної функції спектральної установки і побудовані в координатах: по

осі абсцис - енергія фотонів $\hbar\omega$, а по осі ординат - кількість фотонів в одиничному інтервалі їх енергій N_ω .

Всі спектральні виміри проводилися в режимі автоматичного запису на установці, до складу якої входили дифракційний монохроматор МДР-2 з лінійною дисперсією 13 Å/мм і система синхронного детектування.

III. Результати та їх обговорення

Дослідження оптичного поглинання (ОП) і ФЛ плівок ZnSe виявили домінуючу роль генераційно-рекомбінаційних процесів у синьо-блакитній області спектра. При цьому характерне для монокристалів самоактивоване оранжеве випромінювання практично не спостерігається. У зв'язку з цим в роботі розглядаються оптичні процеси в області енергій фотонів 2,4-2,8 еВ. В спектрах ОП і ФЛ проявляються особливості, які узгоджуються між собою.

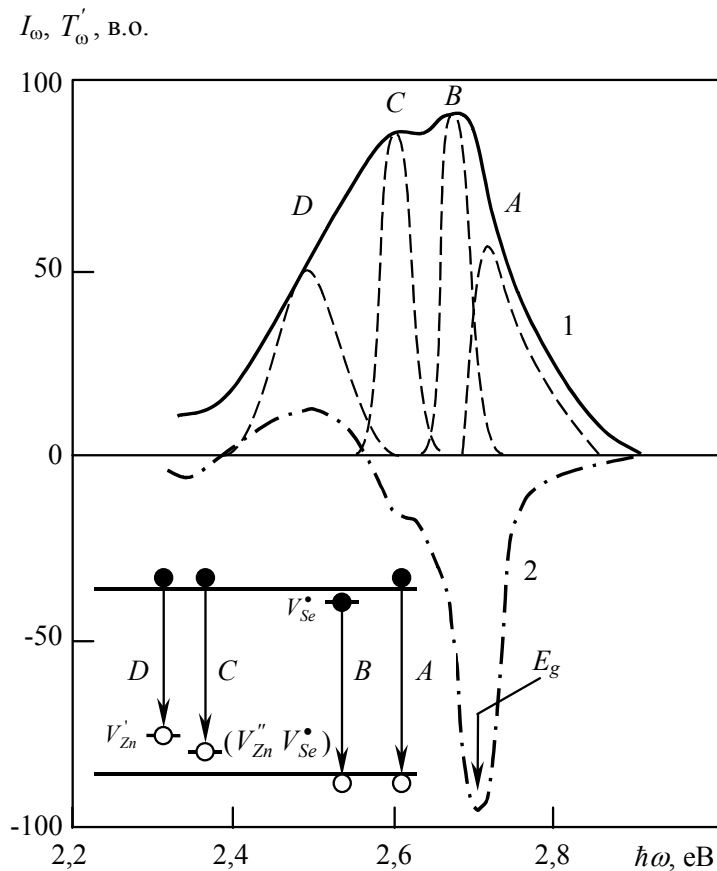


Рис. Спектри фотолюмінесценції (1) і λ -модульованого оптичного поглинання (2) плівок ZnSe. A, B, C і D - складові смуги. На врізці - схема випромінювальних переходів.

Тому можливі оптичні процеси при поглинанні та люмінесценції, а також природа центрів, що відповідають за них, в подальшому будуть розглядатися разом.

Детальний аналіз спектрів свідчить про наявність чотирьох складових смуг, які умовно позначені символами A , B , C і D , (рисунок). Розглянемо їх природу. Домінуючими є смуги B і C , положення максимумів $\hbar\omega_m$ яких (2,68 та 2,6 еВ відповідно) не залежить від рівня збудження ФЛ, а напівширина $\hbar\omega_{1/2}$ складає величину $\sim kT$. Ці властивості притаманні рекомбінації за участю локальних енергетичних станів [6,7]. Додатковим підтвердженням цьому є узгодження різниці енергій $E_g - \hbar\omega + kT/2$ (0,033 і 0,113 еВ для смуг B і C відповідно) з енергіями іонізації центрів, зумовлених ВТД кристалічної ґратки ZnSe. В їх якості постають однозарядні позитивні вакансії селену V_{Se}^{\bullet} ($E_d \approx 0,03$ еВ) і комплексні центри, утворені внаслідок об'єднання двозарядних негативних вакансій цинку V_{Zn}'' і однозарядних позитивних вакансій селену V_{Se}^{\bullet} , тобто $(V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet})$ [3]. Останні утворюють акцепторні стани з $E_a \approx 0,1$ еВ. Дослідження температурної залежності електропровідності плівок ZnSe підтверджують наявність вказаних центрів, а визначені глибини їх залягання узгоджуються з особливостями у спектрах ОП (крива 2, рисунок).

Природа центрів V_{Se}^{\bullet} і $(V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet})$ визначає характер рекомбінаційних процесів. Так, смуга B пояснюється рекомбінацією вільних дірок з локалізованими на донорних рівнях

V_{Se}^{\bullet} електронами за моделлю Ламбе-Кліка [6,8]. Наявність смуги C зумовлена рекомбінацією вільних електронів з локалізованими на акцепторних рівнях $V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet}$ дірками за моделлю Шена-Клазенса [6,8].

В спектрах ОП спостерігається смуга D з $\hbar\omega_m \approx 2,5$ еВ. Різниця значень енергій $E_g - \hbar\omega$ узгоджується з глибиною залягання рівнів, зумовлених однозарядною негативною вакансією в підґратці цинку V_{Zn}' [2,3]. Їх наявність визначає природу вказаної смуги у спектрах ФЛ як випромінювальну рекомбінацію вільних електронів з локалізованими на акцепторах V_{Zn}' дірками (врізка на рисунку). Оскільки рекомбінація відбувається за участю глибокого центру, то має місце електрон-фононна взаємодія [6]. В цьому випадку крім основної безфононної смуги спостерігаються складові смуги LO-фононних повторень. Внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії вони окремо себе не проявляють, а тільки призводять до істотного зростання напівширини смуги D , оскільки вона є сумою фононних еквідистантних складових [6,7].

Необхідно відзначити наявність випромінювання в області енергій фотонів $\hbar\omega_m > E_g$ (смуга A). Його спектральний розподіл задовільно описується відомим виразом для міжзонної рекомбінації [7]:

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

Півширина смуги A знаходиться в межах $(1,5-2,0)kT$ а її форма не залежить від рівня збудження в досліджуваному діапазоні його зміни. Температурні залежності положення максимуму смуги A і зміни E_g узгоджуються

між собою. Вказані властивості підтверджують міжзонний характер рекомбінаційних процесів, що зумовлюють смугу A .

IV. Висновки

Таким чином, наведені результати свідчать про важливу роль власних точкових дефектів кристалічної ґратки. За їх участю формуються енергетичні центри, які

зумовлюють оптичні процеси при поглинанні та люмінесценції. Найбільш високоенергетична смуга з $\hbar\omega_m \approx 2,713$ еВ при 300 К зумовлена міжзонними випромінювальними переходами.

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных соединений A^2B^6 // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**(10), сс. 1916-1922 (1985).
- [2] *Физика соединений A^2B^6* . Под. ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. Наука, М., 320 с. (1986).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка*. Штиинца, Кишинев, 150 с. (1984).
- [4] Ю.Ф. Воробьев, В.И. Добровольский, В.И. Стриха. *Методы исследования полупроводников*. Выща школа, Киев, 232 с. (1988).
- [5] А.Н. Георгобиани, А.И. Грузинцев, Ю.В. Озеров, Н.М. Тигиняну. Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках // *Тр. ФИАН*, **163**, сс. 39-100 (1985).
- [6] *Физика и химия соединений A^2B^6* . / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М., 620 с. (1970).
- [7] В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман. *Люминесценция полупроводников*. Выща школа, Киев-Одесса, 200 с. (1988).
- [8] В. П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*. Наука и техника, Минск, 464 с. (1975).

V.V. Mel'nyk, M.M. Slyotov, B.M. Sobischanskiy, Yu.Ya. Chaban

The Optical Properties of Films Zinc Selenide

*Yriy Fedkovych Chernivtsy National University,
2, Kotsyubynskiy St., Chernivtsy, 58012, Ukraine, tel. (03722) 44221, E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua*

The absorption spectrums and photoluminescence of zinc selenide films are explored. The emission in the blue spectral range is dominated. It is determined by the generation-recombination processes with participation both the energy states caused by intrinsic dot defects of a crystal lattice and interband transitions.