

06.2;06.3

## Фиолетовая люминесценция гетерослоев $\alpha$ -ZnSe

© В.П. Махний, М.М. Слётов, Е.В. Стец

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина  
E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

Поступило в Редакцию 19 июля 2002 г.

Методом изовалентного замещения на монокристаллических подложках сульфида кадмия получены гетерослои селенида цинка гексагональной модификации с доминирующим фиолетовым излучением при комнатных температурах.

Решение актуальной задачи создания светоизлучающих приборов для коротковолнового края видимого диапазона спектра невозможно без использования широкозонных полупроводников. Интенсивно исследуемые с этой точки зрения объемные кристаллы и пленки селенида цинка кубической модификации ( $\beta$ -ZnSe) имеют при 300 К  $E_g = 2.7$  eV, что соответствует сине-голубой области. Такое излучение при комнатных температурах наблюдается на многих образцах, полученных различными способами, в том числе и перспективным методом изовалентного замещения [1]. Он позволяет не только значительно расширить класс полупроводниковых материалов, но и улучшить ряд их физико-технических параметров. В данной работе сообщается о наблюдении эффективной фиолетовой люминесценции в гетерослоях селенида цинка гексагональной модификации ( $\alpha$ -ZnSe) и результатах исследования основных характеристик этого излучения.

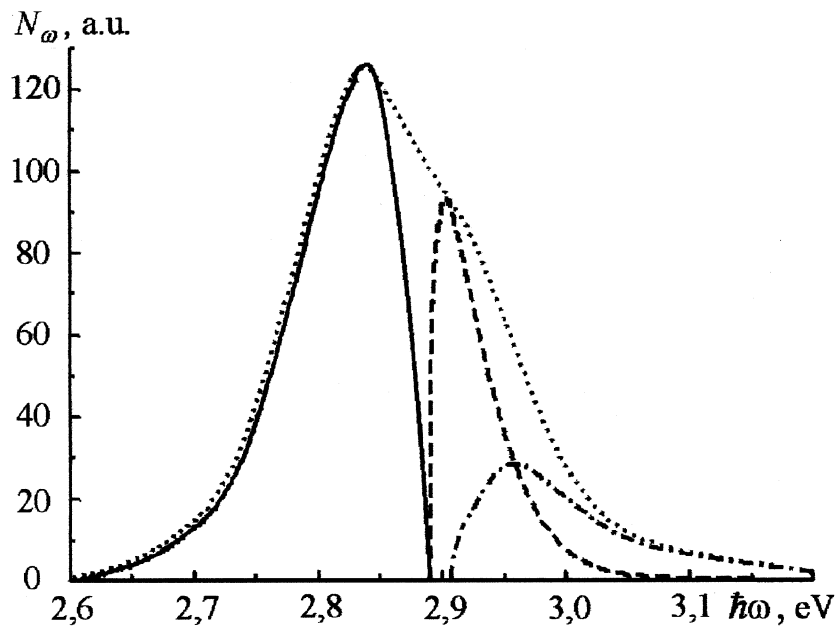
Исходными подложками служили монокристаллические пластины специально нелегированного сульфида кадмия, имеющего структуру

вюрцита ( $\alpha$ -CdS). В области комнатных температур они обладали слабой электронной проводимостью ( $\sigma_n \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) и яркой зеленой фотолюминесценцией (ФЛ). Гетерослой  $\alpha$ -ZnSe создавался последовательным отжигом базовых подложек в насыщенных парах Zn и Se. Процесс проводился в откачанной до  $10^{-4}$  Torr кварцевой ампуле, в противоположных концах которой находились навеска и образец. В результате первого отжига образуется слой белого цвета с более высокой электронной проводимостью, нежели подложка. В  $\lambda$ -модулированном спектре оптического отражения  $R'_\omega$  наблюдается острый пик с максимумом  $\hbar\omega_m \approx 3.75 \text{ eV}$ , что согласуется с величиной  $E_g$   $\alpha$ -ZnS при 300 K [2]. Последующий отжиг этих образцов в парах Se приводит к изменению цвета поверхности и сдвигу  $\hbar\omega_m$  в спектре отражения к 2.89 eV, что близко  $E_g$  селенида цинка гексагональной модификации [3]. Толщина этого слоя находится в пределах 10–15  $\mu\text{m}$  при используемых температуре и времени отжига (1100 K и 1 h).

Дополнительным подтверждением образования гетерослоя  $\alpha$ -ZnSe служит ряд экспериментальных фактов, основными из которых являются: 1) отжиг кристаллов  $\beta$ -ZnSe в парах Se при тех же технологических режимах приводит к образованию слоев с  $E_g = 2.7 \text{ eV}$ , что соответствует ширине запрещенной зоны кубического селенида цинка [4]; 2) рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о кубической и гексагональной структуре слоев ZnSe, синтезированных на подложках  $\beta$ -ZnS  $\alpha$ -CdS соответственно; 3) облучение образцов  $\text{N}_2$ -лазером вызывает интенсивную люминесценцию с максимумами при комнатной температуре  $\sim 2.68$  и 2.86 eV для гетерослоев  $\beta$ - и  $\alpha$ -ZnSe соответственно. Таким образом, приведенные аргументы являются достаточно убедительным свидетельством образования слоя гексагонального селенида цинка, а не твердого раствора  $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ .

Проведем более детальный анализ спектра люминесценции  $N_\omega$ . При комнатной температуре он представляет собой широкую асимметричную полосу с максимумом около 2.86 eV (рис. 1). Перегиб в области энергий фотонов, близких к 2.89 eV, вероятнее всего, обусловлен межзонной рекомбинацией свободных электронов и дырок. Контур этой полосы легко рассчитать по известной формуле [4]

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



Спектр фотолуминесценции гетерослоя  $\alpha$ -ZnSe при 300 К. Точки — эксперимент, линии — расчетные.

Вместе с тем, как следует из рисунка, расчетная кривая (пунктир) не согласуется с опытным спектром фотолуминесценции (ФЛ) при  $\hbar\omega \geq 2.9$  eV, а их разница соответствует новой полосе (штрихпунктир). Последняя может быть обусловлена переходами электронов зоны проводимости в отщепленную за счет кристаллического поля валентную подзону  $E_{VB}$ . Вместе с тем окончательное выяснение этого вопроса требует проведения более детальных исследований в условиях более высоких уровней возбуждения и низких температур.

Доминирующая полоса ФЛ (сплошная линия) характеризуется следующими свойствами: а) интенсивность излучения  $I$  зависит от уровня возбуждения по степенному закону с показателем степени  $\sim 1.5$ ; б) максимум полосы с увеличением  $L$  сдвигается в область больших энергий; в) резкий высокоэнергетический и плавный низкоэнергетический спады

независимо от уровня возбуждения; г) при низких  $L$  на низкоэнергетическом „крыле“ проявляются эквидистантные перегибы с энергией  $\hbar\omega_0 \approx 21 \text{ meV}$ , что может соответствовать энергии LO — фонона в  $\alpha\text{-ZnSe}$ . Отметим, что в кубическом селениде цинка энергия LO — фонона хорошо известна и равна  $28 \text{ meV}$  [2]. Указанные особенности характерны для излучения, которое обусловлено аннигиляцией экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда [5].

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о возможности получения в гетерослоях  $\alpha\text{-ZnSe}$  фиолетовой люминесценции, которая при 300 К носит экситонный характер. Кроме того, наличие изовалентной примеси, роль которой в данном случае играют остаточные атомы серы, позволяет надеяться на высокую температурную стабильность излучения. Отметим, что эта особенность характерна для изовалентной примеси и наблюдалась для многих полупроводниковых кристаллов и пленок [6–8].

## Список литературы

- [1] *Makhniy V.P., Varanyuk V.E., Demitch M.V. et al. // SPIE. 2000. V. 4425. P. 272.*
- [2] *Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.*
- [3] *Ludeke R. // J. Vac. Sci. and Technol. 1971. V. 8. N 1. P. 199.*
- [4] *Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975. 464 с.*
- [5] *Koh Era, Langer D.V. // J. Luminescence. 1970. V. 1–2. P. 514.*
- [6] *Баженов В.К., Фистуль В.И. // ФТП. 1982. Т. 18. В. 8. С. 1345.*
- [7] *Махний Е.В., Слётов М.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 17. С. 71.*
- [8] *Махний В.П., Слётов М.М., Чабан Ю.Я. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 6. С. 135.*