

Природа голубой полосы излучения в ZnSe с изовалентной примесью S

© В.П. Махний^{*†}, А.М. Слетов^{*†¶}, Е.В. Стец⁺

* Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, 58012 Черновцы, Украина

⁺ Национальный технический университет Украины КПИ, 03056 Киев, Украина

(Получена 28 ноября 2013 г. Принята к печати 20 января 2014 г.)

Исследована краевая люминесценция гетрослоев ZnSe, полученных изовалентным замещением на подложках ZnSe. Показано, что полоса голубого излучения обусловлена межзонной рекомбинацией и аннигиляцией экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда.

Широкая запрещенная зона ($E_g \approx 2.7$ эВ при 300 К) в сочетании с прямыми оптическими переходами делают селенид цинка одним из наиболее перспективных полупроводников для создания сине-голубых светодиодов. Для этого в первую очередь необходим материал с преимущественной краевой люминесценцией при комнатных температурах. Один из путей решения этой задачи — легирование ZnSe изовалентными примесями (ИВП), которыми в данном случае являются элементы II и VI групп таблицы Менделеева [1]. Вместе с тем анализ литературы показывает, что спектральный состав и эффективность излучения определяются не только типом ИВП, но и способом ее введения. Среди них следует выделить метод изовалентного замещения, который обеспечивает автолегирование гетрослоев в процессе их создания [2]. При этом в роли ИВП выступают остаточные (не полностью замещенные) атомы базовой подложки, которые приводят к существенному усилению краевого излучения многих широкозонных II-VI соединений [3].

Недавно этот эффект был обнаружен в гетрослоях ZnSe, полученных изовалентным замещением на монокристаллических подложках ZnS [4]. Особенностью таких образцов является наличие в спектрах фотолюминесценции при 300 К только одной голубой полосы с максимумом вблизи $\hbar\omega_m \approx 2.67$ эВ. Дальнейшие исследования показали, что интенсивность, положение максимума и форма этой полосы зависят от уровня возбуждения L . Это свидетельствует о сложной структуре этой полосы, изучению которой и посвящена данная работа.

Исходными подложками служили монокристаллические пластинки n -ZnS кубической модификации, которые отжигались в насыщенных парах Se, откачанных до 10^{-4} Торр в запаянной кварцевой ампуле. В результате отжига поверхность подложек приобретала зеленоватый оттенок, что свидетельствует об образовании нового химического соединения. Это подтверждается смещением высокоэнергетического края спектров оптического пропускания от 3.6 эВ для базовой подлож-

ки до ~ 2.7 эВ для отожженных образцов. При этом значение последней энергии согласуется с E_g селенида цинка при 300 К. С другой стороны, это также свидетельствует об отсутствии на поверхности подложки твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} . Следовательно, синтезированный гетрослой представляет собой селенид цинка, легированный атомами S, концентрация которых не превышает 10^{19} см^{-3} . Исследования спектров излучения проводились на универсальной установке, которая позволяла измерять их в обычном N_ω и дифференциальном N'_ω режимах [5]. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась N_2 -лазером с $\lambda_m \approx 0.337$ мкм, а изменение уровня возбуждения в пределах 3 порядков осуществлялось при помощи калиброванного набора нейтральных светофильтров.

Типичный спектр ФЛ гетрослоев ZnSe : S, измеренный в обычном режиме, представлен полосой с полушириной ~ 0.2 эВ (рис. 1). Наличие излучения в области энергий фотонов $\hbar\omega_m > E_g = 2.7$ эВ обусловлено межзонной рекомбинацией носителей заряда, которая

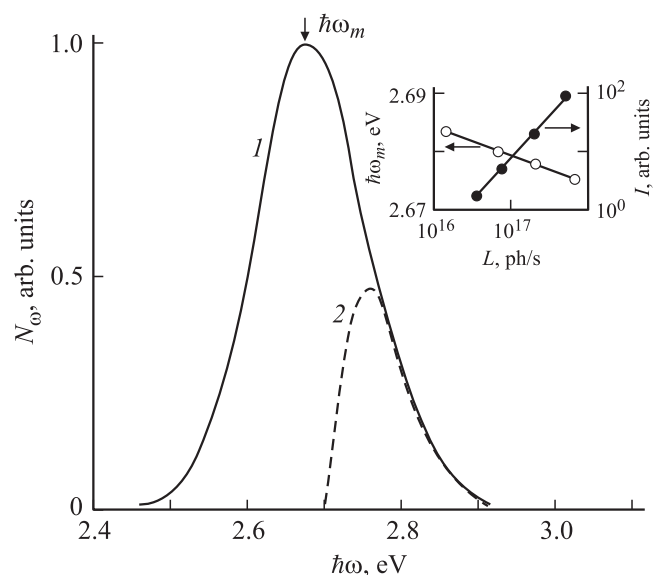


Рис. 1. Измеренный (1) и рассчитанный (2) по формуле (1) спектры излучения. На вставке — зависимости $\hbar\omega_m$ и I от L .

[†] E-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

[¶] E-mail: LSlyotov@rambler.ru

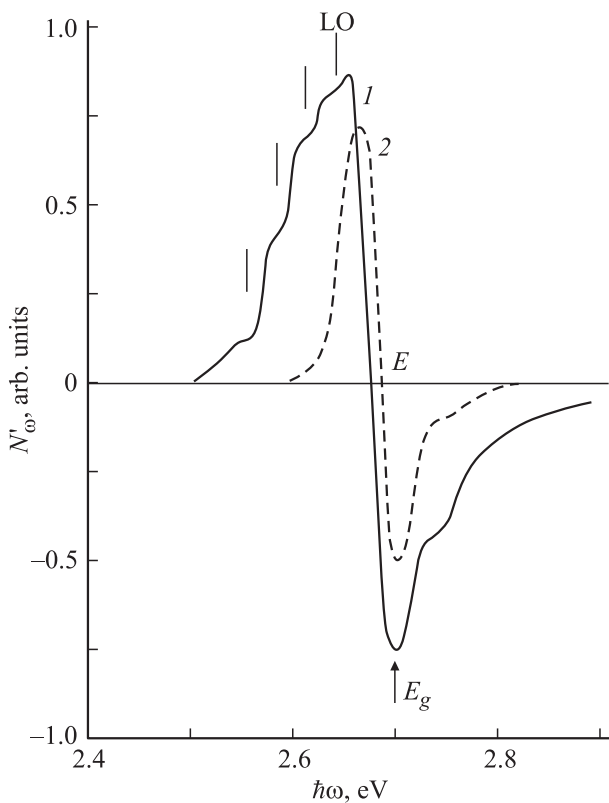


Рис. 2. Дифференциальный спектр люминесценции при разных условиях возбуждения: 1 — $8 \cdot 10^{16}$ и 2 — 10^{18} кВ/с.

описывается известным выражением [6]

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

Рассчитанный по формуле (1) контур межзонной полосы (пунктирная кривая) неплохо описывает только высокоэнергетическое „крыло“ краевой полосы люминесценции (рис. 1). Низкоэнергетическое излучение имеет другую природу, выяснение которой проведем с привлечением методов модуляционной спектроскопии [5].

Как видно из рис. 2, дифференциальный спектр излучения представляет собой более сложную кривую, форма которой существенно зависит от уровня возбуждения. В первую очередь отметим, что точка пресечения кривой N'_{ω} с осью абсцисс, соответствующая максимуму $\hbar\omega_m$ кривой N_{ω} , смещается с ростом L в сторону меньших энергий. Это иллюстрируется данными, приведенными на вставке рис. 1. Во-вторых, при высоких L на низкоэнергетическом „крыле“ кривой N'_{ω} наблюдается ряд эквидистантных перегибов, энергетическое расстояние между которым равно ~ 30 мэВ и согласуется с энергией LO-фонона в селениде цинка [7]. И наконец, интенсивность I этой полосы с уровнем возбуждения изменяется по закону $I \propto L^{1.5}$ (см. вставку к рис. 1). Указанные особенности характерны для аннигиляции экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда [8]. В нашем случае ими являются

дырки, поскольку слои ZnSe:S при 300 К обладают слабой дырочной проводимостью. Разность $E_g - \hbar\omega_m$ находится в пределах 15–25 мэВ, что не противоречит известной энергии связи свободного экситона в селениде цинка $E_{ex} \approx 16-24$ мэВ [7].

Таким образом, наличие в селениде цинка изовалентной примеси серы стимулирует рост эффективности люминесценции в голубой области спектра. Краевая полоса, в свою очередь, является суперпозицией двух рекомбинационных каналов — межзонных переходов и аннигиляции свободных экситонов при их неупругом рассеянии на свободных дырках.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение)* (М., Физматлит, 2004).
- [2] V.P. Makhny, V.Ye. Baranyuk, M.V. Dtmich, V.V. Melnik, I.V. Mflimon, M.M. Slyotov, E.V. Stets. Proc. SPIE, **4425**, 272 (2000).
- [3] М.М. Слетов. Автореф. докт. дис. (Черновцы, Черновицкий нац. ун-т им. Ю. Федьковича, 2007).
- [4] V.P. Makhny, A.S. Gavaleshko, M.M. Slyotov, P.P. Horley, A.M. Slyotov. Abstract XIV Int. Conf. „Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems“ (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013) p. 350.
- [5] В.П. Махний. *Принципы и методы модуляционной спектроскопии* (Черновцы, Рута, 2001) (укр.).
- [6] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, Наука и техника, 1975).
- [7] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [8] E. Koh, D.W. Langer. J. Luminesc., **1-2**, 514 (1970).

Редактор Т.А. Полянская

Nature of blue band emission in ZnSe with S isovalent impurity

V.P. Makhny*, A.M. Slyotov*, E.V. Stez⁺

* Fedkovich Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

⁺ National Technical University of Ukraine KPI, 03056 Kiev, Ukraine

Abstract Abstract The edge luminescence of ZnSe heterolayers obtained by isovalent substitution on ZnS substrates is investigated. It is shown that the band of blue emission is formed by the interband recombination and annihilation of excitons at their inelastic scattering on free charge carriers.