

М.М. Сльотов, О.М. Сльотов

Отримання і люмінесцентні властивості тонких плівок сульфоселенідів цинку

Чернівецький національний університет, Чернівці, Україна, e-mail: M.Slyotov@chnu.edu.ua, O.Slyotov@chnu.edu.ua

Розглядається отримання гетерошарів сульфоселенідів цинку. Показано можливість отримання гексагональної модифікації кристалічної ґратки методом ізовалентного заміщення. Досліджено λ -модульоване оптичне відбивання і визначено параметри енергетичної структури α -ZnSe, α -ZnS, α -ZnS_{0,45}Se_{0,55}. Встановлено, що отриманим гетерошарам властива інтенсивна фотолюмінесценція з квантовим виходом $\eta = 8 - 12\%$ у синьо-фіолетовій області. Вона формується складовими смугами, природа яких визначається анігіляцією зв'язаних екситонів і міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Показано, що добір температурних режимів дозволяє отримати випромінювання з максимумами $\hbar\omega_m$ у фіолетовій 2,80 еВ, синій 2,70 еВ і зеленій 2,45 еВ областях спектру. Воно визначається генераційно-рекомбінаційними переходами за участю донорних і акцепторних станів утворених власними точковими дефектами кристалічної ґратки V_{Se}^* , V_{Zn}' і Zn_i відповідно. Обговорюються моделі випромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: ізовалентні елементи, ізотермічний відпал, гексагональна структура, гетерошари, енергетична структура, фотолюмінесценція, поляризація.

Стаття поступила до редакції 24.10.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Тонкі шари широкозонних II-VI напівпровідників широко використовують у різних приладах електроніки. Серед них важливе місце займають світловипромінюючі та фоточутливі пристрої оптоелектроніки. Виготовлені на їх основі різного типу структури потребують подальшого вдосконалення їх функціональних можливостей. Серед них актуальним є розширення спектрального діапазону у короткохвильову область, зменшення власних шумів, збільшення як квантової ефективності, так і стійкості параметрів та характеристик до впливу зовнішніх факторів, зокрема температури та радіаційного опромінення. Це постає особливо важливим для базових напівпровідникових матеріалів при виготовленні на їх основі приладів для експлуатації в екстремальних умовах. Серед таких матеріалів на особливу увагу

заслужують селенід і сульфід цинку. Їх прямозонність є важливою умовою отримання високої ефективності генераційно-рекомбінаційних процесів у пристроях, створених на їх основі. До того ж, велика ширина забороненої зони ZnSe і ZnS є передумовою освоєння мало опанованої короткохвильової області оптичного діапазону. Вирішення зазначених завдань є можливим при використанні шарів високої якості із відповідними властивостями. Зазначимо, що широко використовувані процеси епітаксії та іонної імплантації для плівок III-V сполук, Ge і Si істотно ускладнюються при отриманні II-VI сполук і часто мало придатні для отримання плівок внаслідок великої неузгодженості параметрів кристалічних ґраток підкладок і гетерошарів та їх коефіцієнтів термічного розширення. Тому актуальним питанням є пошук нових методик отримання сульфоселенідів цинку гексагональної (α) модифікації зі стабільними властивостями. До того ж, важливим є вивчення як властивостей матеріалів із гексагональною

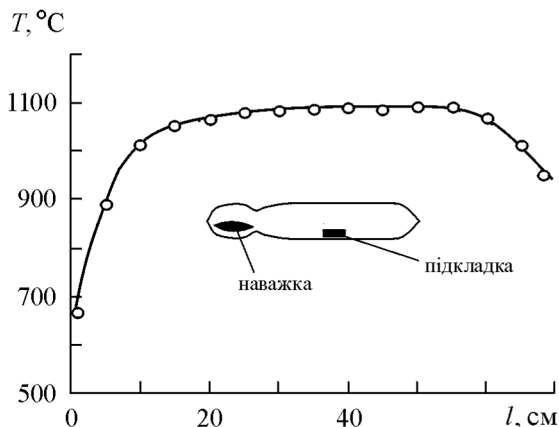


Рис. 1. Розподіл температури та положення ампул при отриманні дифузійних шарів.

кристалічною ґраткою, так і можливостей у подальшому створенні на їх основі приладів електроніки.

Метою даної роботи є вивчення можливості отримання і розробка методу вирощування гексагональних гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ і $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, визначення їх параметрів і характеристик неруйнівними оптичними методами контролю та дослідження властивостей випромінювання і можливостей практичного використання.

I. Об'єкти та методи досліджень

Гетерошари (ГШ) $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$ і тверді розчини заміщення $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ формувалися методом ізотермічного відпалу в парах ізовалентних елементів [1]. Технологічний процес проводився у попередньо вакуумованих до тиску не менше 10^{-4} Торр кварцевих ампулах. Наважки ізовалентних елементів Zn чи (і) Se і підкладки $\alpha\text{-CdSe}$ чи $\alpha\text{-CdS}$ розташовувались на протилежних сторонах робочого об'єкту і знаходилися при однакових температурах, які могли змінюватися у діапазоні $800 \div 1100$ °C, рис. 1.

За таких умов відбувалася дифузія елементів у підкладку. Її гексагональна структура визначала будову кристалічної ґратки отримуваних гетерошарів. Утворення ГШ відбувалось за наступними реакціями:



де індекси "Тв" та "Г" відповідають твердому та газоподібному станам компонентів. Формування гетерошару забезпечувалося добором відповідної тривалості відпалу, температури і вихідної кількості легуючих елементів. За таких умов тонкі шари утворювалися ізовалентним заміщенням за механізмом «епітаксії у глибину» [2, 3]. Утворення перехідного варізонного шару між підкладкою і гетерошаром забезпечує стабільність структури, що

підтверджується проведеними дослідженнями. Вивчалися оптичні властивості отриманих гетерошарів. Вимірювання проводилися на спеціально сконструйованій універсальній оптичній установці. Вона забезпечувала можливість проведення вимірювань як за класичними методами, так і з використанням методу λ -модуляції [4, 5]. Основними вузлами є дифракційний прилад МДР-23, фотоприймачі ФЕП-79 чи ФЕП-39А, система синхродетектування. При вимірюванні спектрів оптичного відбивання R'_{ω} джерелом неперервного випромінювання слугувала лампа ELC/C. Фотолюмінесценція збуджувалась випромінюванням азотного лазера ЛГІ-21 з $\lambda = 0,337$ мкм. При аналізі їх спектрів N_{ω} і N'_{ω} враховувалась спектральна чутливість установки S_{ω} . Для аналізу впливу можливої анізотропії властивостей гексагональної ґратки на властивості ГШ проводилися дослідження в поляризованому світлі. Для цього додатково розташовувався поляризатор після лазера (отримання лінійної поляризації). Поляризація випромінювання ГШ оцінювалася за допомогою аналізатора за відомою методикою [6].

II. Результати досліджень і їх обговорення

Методом ізовалентного заміщення отримано ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$ і $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Утворення гексагональної кристалічної ґратки підтверджується дослідженнями λ -модульованого оптичного відбивання, рис. 2. Спостерігається характерна для такого типу ґратки будова енергетичних зон в точці Бріллюена. Головний максимум диференціальних кривих відповідає значенню ширини забороненої зони E_g . У випадку $\alpha\text{-ZnS}$ вона становить $E_g = 3,89$ еВ, а для $\alpha\text{-ZnSe}$ $E_g = 2,89$ еВ. Отриманні значення узгоджуються з відомими літературними

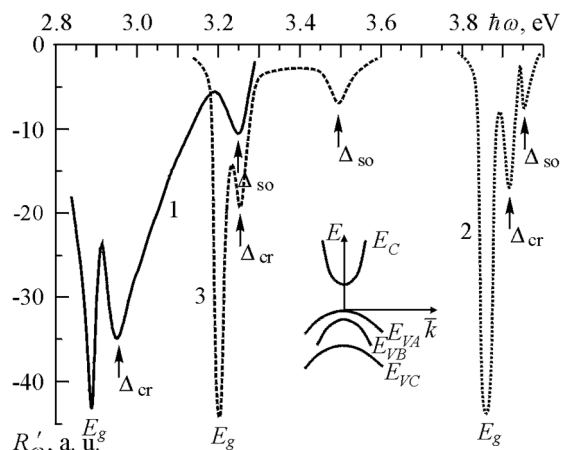


Рис. 2. Диференціальні спектри оптичного відбивання R'_{ω} гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ (1), $\alpha\text{-ZnS}$ (2) та $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ (3). На вставці зображено зонну структуру напівпровідників гексагональної модифікації. $T = 300$ К.

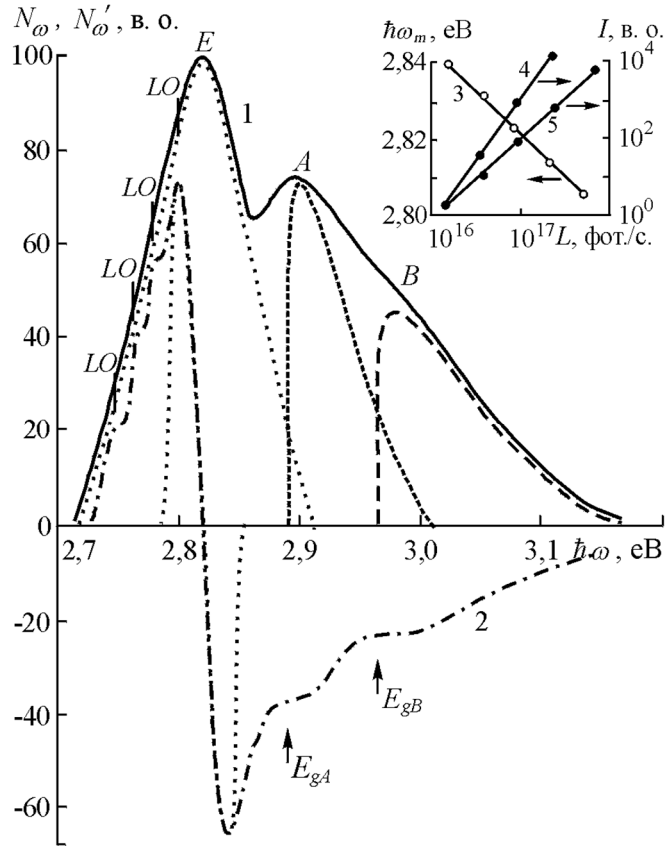


Рис. 3. Спектри звичайної (1) та λ -модульованої фотолюмінесценції гетерозарів α -ZnSe. На врізці – залежність положення максимуму (3) та інтенсивності (4, 5) від рівня збудження L : $4 - I \sim L^2$, $5 - I \sim L^{1.5}$. $T = 300$ К.

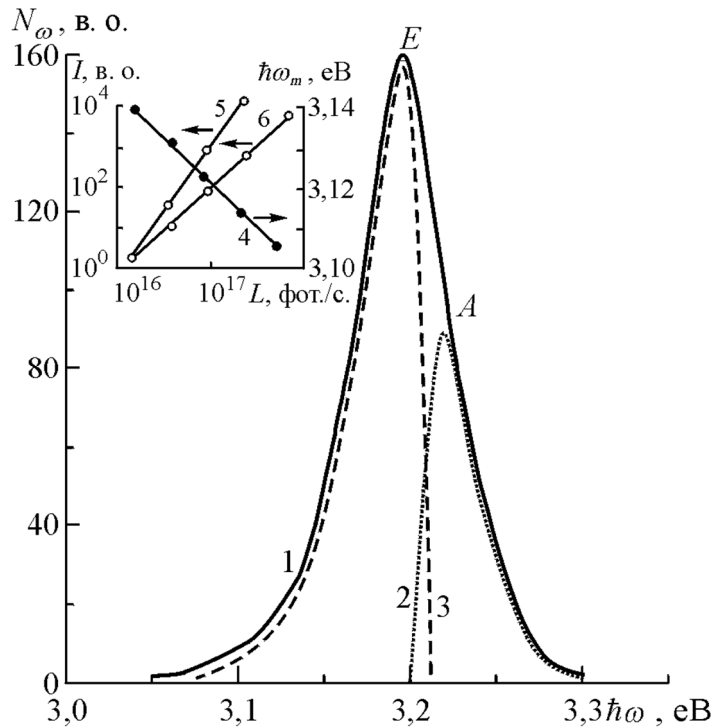


Рис. 4. Спектр фотолюмінесценції гетерозарів α -ZnSe_{0.45}S_{0.55} (1) та складова смуги А (2) міжзонної рекомбінації та смуга Е (3) анігіляції екситонів. $T = 300$ К. На врізці – залежність положення максимуму $h\omega_m$ (4) та інтенсивності випромінювання I (5, 6) від рівня збудження L для отриманих ГШ. $5 - I \sim L^2$; $6 - I \sim L^{1.5}$.

даними [7]. Близькій до головного максимум зумовлений оптичними переходами за участю валентної підзони відщепленої кристалічним полем Δ_{CR} . Спін-орбітальна взаємодія Δ_{SO} визначає природу третього максимуму в спектрах оптичного відбивання. Значення відповідних величин становлять $\Delta_{CR} = 0,055$ eV і $\Delta_{SO} = 0,092$ eV у випадку α -ZnS. Для α -ZnSe ці величини визначені вперше і становлять $\Delta_{CR} = 0,07$ eV і $\Delta_{SO} = 0,37$ eV. Добір відповідних режимів ізотермічного відпалу базового α -CdS послідовно у парі Zn і Se забезпечує утворення твердих розчинів заміщення α -ZnS_xSe_{1-x}. Ширина забороненої зони одного з таких гетерошарів становить $E_g = 3,20$ eV. Встановлено, що їх ширина забороненої зони лінійно залежить від вмісту компонентів. Аналогічна лінійна залежність спостерігається для параметрів Δ_{CR} і Δ_{SO} зонної структури. Величини розщеплень валентної зони на підзони становлять $\Delta_{CR} = 0,066$ eV і $\Delta_{SO} = 0,311$ eV. Зазначені властивості та їх значення дозволяють визначити склад досліджуваного твердого розчину, а саме $x = 0,45$. Відповідна хімічна формула сульфоселеніду цинку є наступною ZnS_{0,45}Se_{0,55}.

Важливою властивістю отриманих гетерошарів сульфоселенідів цинку з гексагональною кристалічною ґраткою є інтенсивна люмінесценція у короткохвильовій синьо-фіолетовій області. Вивчення залежності властивостей випромінювання від умов збудження дозволило встановити складову природу крайового випромінювання. Як показано [4], домінуюча смуга E люмінесценції гетерошарів α -ZnSe формується внаслідок анігіляції зв'язаних на ізовалентних домішках Cd екситонів, рис. 3. В області енергій фотонів $\hbar\omega > E_g$ випромінювання визначається міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Вони здійснюють випромінюваний перехід як через головну валентну підзону (смуга A), так і підзону, відщеплену кристалічним полем (смуга B). Дослідження з використанням λ -модуляції дозволили наявно виявити зазначені складові за характерними особливостями на диференціальній кривій N'_ω (позначені символами A і B відповідно). До того ж, використання модуляційної методики дозволило встановити екситон-фононну взаємодію у процесах формування випромінювання домінуючої смуги E . Спостерігаються еквідистантно розташовані особливості. Відстань між ними дозволяє визначити енергію оптичного фонону. Для α -ZnSe вона становить $\hbar\omega_{LO} = 28$ меВ, що визначено за відомою методикою [8]. Квантовий вихід люмінесценції α -ZnSe становить $\eta = 10 - 12\%$ [9]. Для широко використовуваних кристалів селеніду цинку кубічної модифікації $\eta = 0,1 - 0,4\%$.

Інтенсивне випромінювання у короткохвильовій області також спостерігається на ГШ α -ZnS_{0,45}Se_{0,55}, рис. 4. Визначений його квантовий вихід складає $\eta = 6 - 8\%$. Спектр фотолюмінесценції охоплює діапазон $\Delta\lambda = 0,36 - 0,40$ мкм, а максимум припадає на $\lambda_m = 0,387$ мкм. Дослідження залежності інтенсивності випромінювання I від рівня збудження L виявило закономірність $I \sim L^{1,5}$. Максимум

домінуючої смуги $\hbar\omega_m$ зміщується в область менших енергій при збільшенні L . Такі головні властивості свідчать про анігіляцію екситонів [10]. Відповідно, домінуюча смуга E , як і у випадку для α -ZnSe формується внаслідок анігіляції зв'язаних екситонів.

В області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ має місце міжзонна рекомбінація вільних носіїв заряду. Останнє підтверджується співпаданням експериментальної кривої з кривою обчисленою за аналітичним виразом [11]

$$N_w \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right] \quad (1)$$

Такого типу рекомбінаційні процеси і висока квантова ефективність можуть свідчити про високу якість отриманих ГШ α -ZnS_xSe_{1-x}, як і базових бінарних складових α -ZnSe і α -ZnS.

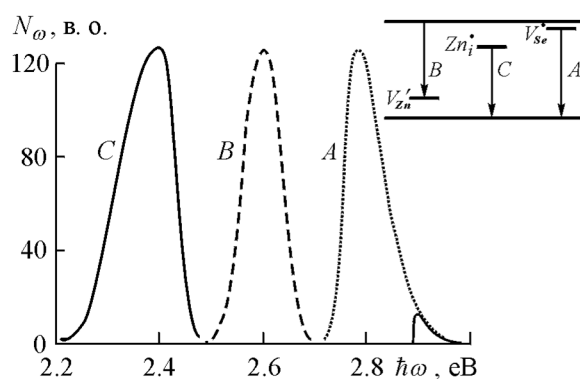


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів α -ZnSe, отриманих при $T_B = 880 - 1040$ °C. $T = 300$ K. На врізці – енергетична діаграма випромінювальних переходів носіїв заряду.

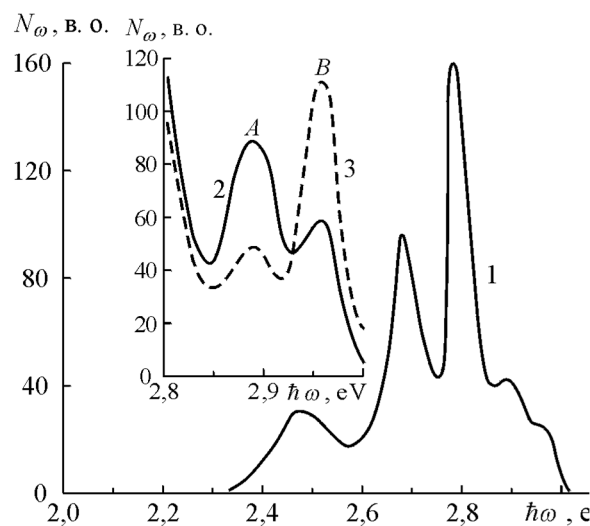


Рис. 6. Спектр поляризованої люмінесценції гетерошарів α -ZnSe (1). На врізці – залежність інтенсивності смуг крайового випромінювання від кута поляризації збуджуючого лазерного випромінювання: суцільна крива (2) 0° , а штрихова крива (3) 90° .

Для отриманих гетерошарів гексагональної модифікації характерним є можливість зміни спектру випромінювання при варіації температури ізотермічного відпаду базової підкладки, рис. 5. Для α -ZnSe при її зміні у діапазоні 850-1050 °C отримується ефективне випромінювання з максимумами у фіолетовій ($\hbar\omega_m = 2,80$ eV), синій ($\hbar\omega_m = 2,70$ eV) і зеленій ($\hbar\omega_m = 2,45$ eV) областях спектру. Це може бути пояснено перебудовою ансамбля власних точкових дефектів (ВТД) кристалічної ґратки при ізовалентному заміщенні [3]. Зокрема, генерація однозарядних вакансій селену V_{Se}^{\bullet} ($E_a \approx 0,036$ eV) зумовлює формування фіолетового кольору випромінювання внаслідок рекомбінації за моделлю Ламбе-Кліка [12]. Дифузія ізовалентного типу елементів у напівпровідниках спричинює генерацією різного типу власних точкових дефектів.

Тому при зміні температури зростає роль однозарядних вакансій цинку V_{Zn}' . Вони утворюють акцепторні центри з енергією іонізації $E_a \approx 0,14$ eV і рекомбінація за їх участю у відповідності до моделі Шена-Клазенса зумовлює синє випромінювання. Підвищення температури до 1050 °C спричиняє перехід атомів цинку у міжвузловини Zn_i , внаслідок чого утворюються глибокі центри. За їх участю формується випромінювання у зеленій області, властивості якого описуються у рамках моделі Копилова-Піхтіна [13]. Це підтверджується такими ознаками як, по-перше, асиметричність контуру зі стрімким спадом інтенсивності у високоенергетичній області, по-друге, велика півширина $\hbar\omega_{1/2}$, яка збільшується при зростанні L (рівня збудження), по-третє, незалежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ від L . Зазначимо, що температурні дослідження електропровідності дозволили визначити енергію іонізації глибоких центрів $E_i = 0,583$ eV. Значення отриманої величини близьке до глибини залягання Zn_i у β -ZnSe (~ 0.6 eV) [2]. Величини енергії іонізації центрів, утворених V_{Se}^{\bullet} і V_{Zn}' , отримані з результатів досліджень температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції $I(T)$ і електричних властивостей.

Характерною особливістю люмінесценції гексагональних гетерошарів сульфоселенідів цинку є поляризація випромінювання. Вона визначається анізотропією кристалічної ґратки. Дослідження спектрів фотолюмінесценції при характерних положеннях аналізатора, а саме 0° і 90°, виявили зазначені вище фіолетову, синю і зелену смуги, рис. 6. Вони визначаються орієнтацією відповідних центрів. Характерна орієнтація центрів, утворених V_{Se}^{\bullet} , зумовлює смугу випромінювання з максимумом $\hbar\omega_m = 2,78$ eV. Гексагональна ґратка гетерошарів також спричиняє відповідну орієнтацію розташувань

їх дефектів V_{Zn}' і Zn_i . Це зумовлює формування смуг поляризованого випромінювання з максимумами 2,68 eV і 2,47 eV відповідно. Детальне визначення впливу особливостей гексагональної симетрії гетерошарів на характер орієнтації зазначених центрів потребує окремих ретельних досліджень. Анізотропія кристалічної ґратки також впливає на випромінювальні переходи за участю підзон. Це визначає залежність характеру спектрального розподілу крайового випромінювання від орієнтації збуджуючого лінійно-поляризованого світла лазера. Зміна площин поляризації зумовлює перерозподіл інтенсивностей складових смуг, які визначаються міжзонними переходами вільних носіїв через головну валентну підзону (смуга A) і відщеплену під дією кристалічного поля Δ_{CR} (смуга B) вставка на рис. 6.

Зазначимо, що при відповідній початковій орієнтації променя лазера домінує складова A при $\hbar\omega_m = 2,89$ eV. Зміна орієнтації на $\sim 90^\circ$ обумовлює перевагу складової з $\hbar\omega_m = 2,96$ eV. Різниця енергій становить $\sim 0,07$ eV, що відповідає величині Δ_{CR} . Це визначає структурність спектра крайового випромінювання з особливостями на вказаних вище енергіях фотонів. Зазначимо, що аналогічна структурність також проявляється при дослідженні оптичного відбивання у поляризованому світлі з використанням λ -модуляції [14]. Така кореляція результатів вказує на визначальну роль симетрії поля іонів, що формують кристалічну ґратку.

Висновки

Таким чином, тонкі шари сульфоселенідів цинку можуть бути отримані високотемпературним відпадом гексагональних α -CdSe і α -CdS у парах ізовалентних елементів Zn і (чи) Se. Вони характеризуються інтенсивною люмінесценцією з квантовим виходом $\eta = 8 - 12\%$. Випромінювання охоплює короткохвильову синьо-фіолетову область і формується анігіляцією екситонів та міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Зміна температури ізовалентного заміщення зумовлює можливість варіації кольору випромінювання. Це визначається зміною умов утворення ВТД V_{Se}^{\bullet} , V_{Zn}' і Zn_i . Параметри і характеристики отриманого випромінювання є стабільні і повторювані у часі.

Сльотов М.М. – професор, д.ф.-м.н.;
Сльотов О.М. – к.ф.-м.н., асистент.

- [1] V.P. Makhniy, V.Ye. Baranyuk, M.V. Demich at all, SPIE 4425, 272 (2000) (doi: 10.1117/12.429735).
- [2] A.N. Georgobiani, M.K. Sheinkman, Physics of A^2B^6 compounds (Mir, Moscow, 1986) (in Russian).
- [3] V.I. Fistul', Atoms in Semiconductors: State and Behaviour (Fizmatlit, Moscow, 2004) (in Russian).
- [4] M. Slyotov, A. Slyotov, Journal IAPGOS, 8(4), (2018) (DOI: 10.5604/01.3001.0012.7980).

- [5] V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, E.V. Stets, I.V. Tkachenko, V.V. Gorley, P.P. Horley, *Thin Solid Films* 450, 222 (2004) (doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.170).
- [6] Yu.V. Vorobyov, V.I. Dobrovolsky, V.I. Strikha, *Semiconductor Research Methods* (Vyshcha Shkola, Kyiv, 1988) (in Russian).
- [7] T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, V.A. Makara, L.N. Rusina, *Semiconductors* 41(8), 886 (2007) (doi: 10.1134/S1063782607080040)
- [8] A.N. Georgobiani, Yu.V. Ozerov, I.M. Tiginianu, *Proceedings FIAN* 163, 3 (1985) (in Russian).
- [9] V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov, and V. Kosolovskiy, *Acta Physica Polonica A* 122(6), 1039 (2012) (doi: 10.12693/APhysPolA.122.1039).
- [10] E. Koh, D.W. Langer, *J. Luminescence* 1-2, 514 (1970).
- [11] V.P. Gribkovskii, *The Theory of Light Absorption and Emission in Semiconductors* (Nauka i Tekhnika, Minsk 1975) (in Russian).
- [12] M.M. Slyotov, O.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov, State Intellectual Property Office of Ukraine, Patent for utility model №104988, 1, (2016).
- [13] (<http://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=220761&chapter=abstractEN>).
- [14] V.V. Serdiuk, Yu.F. Vaksman, *Luminescence of semiconductors* (Vyshcha shkola, Kyiv-Odessa, 1988) (in Russian).
- [15] A.A. Kopylov, A.I. Pikhtin, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors* 8, 2390 (1974) (in Russian).
- [16] M.M. Slyotov, A.M. Slyotov, O.S. Gavaleshko, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 15(2), 20 (2018) (doi: 10.18524/1815-7459.2018.2.136885).

M.M. Slyotov, O.M. Slyotov

Preparation and luminescent properties of zinc sulfoselenide thin films

Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: M.Slyotov@chnu.edu.ua, O.Slyotov@chnu.edu.ua

The preparation of zinc sulfoselenide heterolayers is considered. The possibility of obtaining a hexagonal modification of the crystal lattice by the method of isovalent substitution was shown. The λ -modulated optical reflection was studied and the parameters of the energy structure of α -ZnSe, α -ZnS, α -ZnS_{0.45}Se_{0.55} were determined. It has been established that the obtained heterolayers are characterized by intense photoluminescence with a quantum yield $\eta = 8 - 12\%$ in the blue-violet region. It is formed by constituent bands, the nature of which is determined by the annihilation of bound excitons and interband transitions of free charge carriers. It is shown that the selection of temperature regimes allows obtaining radiation with $\hbar\omega_m$ maxima in the violet 2.80 eV, blue 2.70 eV and green 2.45 eV spectral regions. It is determined by the generation-recombination transitions involving donor and acceptor states formed by intrinsic point defects of the crystalline lattice V_{Se}^{\bullet} , V_{Zn}' i Zn_i , respectively. The models of radiative recombination are discussed.

Key words: isovalent elements, isothermal annealing, hexagonal structure, heterolayers, energy structure, photoluminescence, polarization.