## 06.2;06.3 Высокотемпературная краевая люминесценция слоев селенида кадмия кубической модификации

## © Е.В. Махний, М.М. Слетов

Черновицкий государственный университет

## Поступило в Редакцию 19 апреля 2000 г.

Исследованы электрические и люминесцентные свойства слоев  $\beta$ -CdSe, полученных методом реакций твердофазного замещения. Показано, что в температурном диапазоне 290–450 К доминирует краевая полоса излучения, которая обусловлена аннигиляцией свободных экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда. Определены энергии связи экситонов и оптических фононов, а также ширина запрещенной зоны и температурный коэффициент ее изменения.

Монокристаллы и пленки селенида кадмия гексагональной модификации ( $\alpha$ -CdSe) уже давно используют для создания фотоприемников и светодиодов видимого диапазона [1–3]. Кубическая структура ( $\beta$ -CdSe) имеет на 0.3 eV бо́льшую ширину запрещенной зоны  $E_g$ , чем  $\alpha$ -CdSe, что позволяет сдвинуть максимум фоточувствительности и излучения в коротковолновую область спектра. Вместе с тем кристаллы *β*-CdSe нестабильны во времени [4], а синтез эпитаксиальных пленок только одного структурного типа представляет значительные трудности [3]. Их можно избежать, используя метод реакций твердофазного замещения, при котором базовая подложка не только определяет, но и стабилизирует кристаллическую структуру слоя [5]. Отметим, что электрические и люминесцентные характеристики и параметры не изменяются после многократного термоциклирования образцов в диапазоне 77-300 К, а также их хранения при комнатной температуре на протяжении трех лет [6]. Наиболее характерной особенностью слоев  $\beta$ -CdSe является наличие эффективной краевой люминесценции, которая при 77 К определяется аннигиляцией свободных экситонов [6-8]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей излучения таких образцов при высоких температурах.

71

Технология получения слоев селенида кадмия кубической модификации описана в работах [5,6]. Исследования электрических и люминесцентных свойств образцов проводились в диапазоне 290-450 К, верхний предел которого обусловлен температурой плавления индиевых омических контактов. Они использовались для измерений температурных зависимостей сопротивления слоя, из которых определялись энергии активации электрически активных донорных центров. Они оказались равными 20 и 150 meV и коррелируют с глубиной залегания уровней, обазованных вакансиями селена и междоузельных атомов кадмия соответственно [2,3]. Наличие этих центров вполне логично, поскольку слои  $\beta$ -CdSe получены отжигом кристаллов ZnSe в насыщенных парах кадмия [5,6]. Кроме того, генерации указанных точечных дефектов способствует изовалентная примесь, в качестве которой выступают остаточные атомы цинка базовой подложки [9]. Отметим также, что абсолютные значения сопротивления и его температурные зависимости остаются неизменными после проведения нескольких циклов измерений в интервале 290-450 К.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись с использованием системы синхродстектирования в обычном режиме и  $\lambda$ -модуляции. Излучение возбуждалось N2-лазером, а изменение уровня возбуждения L проводилось набором калиброванных светофильтров. Спектры ФЛ построены в координатах: спектральная плотность фотонов  $N_{\omega}$  энергия фотона  $\hbar\omega$ . В исследуемом температурном диапазоне они представлены одной широкой полосой, которая, как и при 77 К [6,7], обладает следующими свойствами. 1. При увеличении L максимум полосы смещается в область низких энергий фотонов. 2. Интенсивность излучения I зависит от L по степенному закону, причем  $I \sim L^{1.5}$ . З. Для низкоэнергетического "крыла" полосы наблюдается экспоненциальная зависимость  $N_{\omega}(\hbar\omega)$ , а наклон прямых в координатах  $\text{Ln}N_{\omega} - \hbar\omega$  при T = const уменьшается с ростом L. Такие зависимости характерны для аннигиляции экситонов при их неупругом рассеянии на свободных носителях заряда [10]. Таким образом, основная краевая полоса ФЛ слоев  $\beta$ -CdSe при высоких *T*, вплоть до 450 K, тоже имеет экситонную природу. Этот результат представляется интересным с точки зрения получения в исследуемых образцах лазерного эффекта. Основанием для этого служит работа [10], авторы которой наблюдали вынужденное излучение при 300 К в экситонной полосе кристаллов *β*-CdSe при электронном возбуждении.



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции при 290 (1) и 450 (2) К. На вставке — температурные зависимости интенсивности I и полуширины  $\hbar\omega_{1/2}/E$  полосы излучения.

Рассмотренная модель предполагает возрастание интенсивности взаимодействия экситонов с фононами при L = const с увеличением температуры. Это, в первую очередь, должно приводить к уширению полосы, что подтверждается данными рис. 1 (вставка). Обращает на себя внимание более сильная температурная зависимость высокоэнергетического "крыла" по сравнению с низкоэнергетической. Это связано с тем, что исследуемая полоса состоит из двух: экситонной E и межзонной A [6]. Последняя в обычных спектрах ФЛ наблюдается отдельно только при низких температурах, а при высоких T ее можно выделить только расчетным путем. Эта трудность легко устраняется путем измерения



**Рис. 2.**  $\lambda$  — модулированные спектры фотолюминесценции при 290 (1) и 450 К (2). На вставке — температурные зависимости положения максимума экситонной *E* и межзонной *A* полос.

 $\lambda$ -модулированных спектров излучения. Как видно из рис. 2, максимуму экситонной полосы соответствует точка пересечения кривой с осью энергий, а положению  $\hbar\omega_m$  межзонной полосы — четко выраженный перегиб на высокоэнергетическом "крыле" спектра. Ширина запрещенной зоны при 300 К составляет 2.03 eV, а температурный коэффициент ее

изменения 4.4 · 10<sup>-4</sup> eV/K. Как видно из рис. 2 (вставка), температурные зависимости максимумов межзонной и экситонной полос параллельны между собой, а энергия связи экситона составляет  $\sim 25$  meV. Эквидистантные перегибы на низкоэнергетическом "крыле" с энергетическим расстоянием  $\sim 20 \, {\rm meV} \, \lambda$ -модулированного спектра ФЛ можно связать с энергией продольных оптических фононов.

Отметим, что перечисленные параметры для  $\beta$ -CdSe определены нами впервые. В заключение укажем также на относительно слабую температурную зависимость интенсивности E полосы в диапазоне 290–450 К, вставка на рис. 1. В связи с этим исследуемые слои перспективны для получения излучения, в том числе и вынужденного, с энергией около 2 eV при относительно высоких температурах.

## Список литературы

- [1] Свечников С.В. Элементы оптоэлектроники. М.: Сов. радио, 1971. 162 с.
- [2] Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>. Кишинев: Штиинца, 1980. 155 с.
- [3] Калинкин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>. Л.: Изд. ЛГУ, 1978. 311 с.
- [4] Физика и химия соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>/ Пер. с англ. под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [5] Березовский М.М., Махний Е.В. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 646.
- [6] Махній О.В., Сльотов М.М. // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Фізика. 1998. В. 32. С. 67.
- [7] Makhniy O.V., Slyotov M.M., Sobischanskiy B.M. // Abstr. bookl. Third Internat. School-Conf. "Phys. Probl. in Mater. Science of Semicond". Chernivtsi, Ukraine, 1999. P. 142.
- [8] Махній В.П., Махній О.В., Сльотов М.М., Фодчук І.М. // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Фізика. Електроніка 1999. В. 66. С. 20.
- [9] Koh Era, Langer D.V. // J. Luminescence. 1970. V. 1-2. P. 514.
- [10] *Вавилов В.С., Нолле Э.Л. //* Экситоны в полупроводниках. М.: Наука, 1968. 119 с.