

Фотолюминесценция в поликристаллических слоях $Pb_{1-x}Cd_xSe$, активированных в присутствии паров йода

© А.Е. Гамарц[¶], В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 ноября 2005 г. Принята к печати 9 декабря 2005 г.)

Проведены исследования фотолюминесценции в окисленных в присутствии паров йода поликристаллических слоях $Pb_{1-x}Cd_xSe$. Показано, что в таких структурах излучательная рекомбинация определяется прямыми межзонными переходами и переходами на глубокий уровень при наличии варизонности в объеме кристаллитов. Последнее способствует существенному увеличению интенсивности люминесценции.

PACS: 78.55.Hx, 78.66.Li

Полупроводниковые соединения $PbSe$ и $CdSe$ образуют твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xSe$, в которых значение ширины запрещенной зоны возрастает с увеличением состава x . Это позволяет смещать спектральную характеристику фотопроводимости и фотолюминесценции в коротковолновую область спектра по сравнению с селенидом свинца. Созданные на основе $Pb_{1-x}Cd_xSe$ фотоприемники и источники инфракрасного (ИК) излучения могут использоваться в оптических газоанализаторах [1]. Источниками излучения в таких ИК-абсорбционных газоанализаторах служат переизлучающие структуры на основе поликристаллических слоев $Pb_{1-x}Cd_xSe$ благодаря наблюдаемой в них высокой фотолюминесценции [2].

Усиление люминесценции тонких пленок селенида свинца после их окисления ранее отмечалось многими авторами [2–4] и связывалось с улучшением кристаллической структуры зерен. В то же время многие вопросы физики этого явления, в том числе механизмы излучательной рекомбинации, остаются до конца не выясненными.

Цель данной работы заключалась в исследовании фотолюминесценции в поликристаллических слоях твердого раствора селенида свинца–селенида кадмия, активированных термическим отжигом в присутствии паров йода. В задачу также входило сравнение полученных результатов с результатами исследования для структур, проходивших активацию в отсутствие йода. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Образцы для исследований формировались на стеклянных подложках вакуумным термическим напылением из предварительно синтезированной шихты. По данным рентгеновского фазового анализа (РФА), исходные пленки отвечали твердому раствору $Pb_{1-x}Cd_xSe$ состава $x = 0.1$. Твердый раствор такого состава при использованных в данной работе температурах активации (623–873 К) в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы $PbSe$ – $CdSe$ [5] является пересыщенным. Микроструктура исходного слоя представлена на рис. 1, изображение получено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) CamScan S4-90-FI. Фотолюминесценция в исходных слоях при комнатной

температуре не была обнаружена и появлялась только после активирующего отжига, который проводился в кислородсодержащей атмосфере в присутствии паров йода. Давление пара йода поддерживалось постоянным в течение всего процесса. Отжиг слоев в атмосфере йода приводил к их перекристаллизации, о чем свидетельствуют РЭМ изображения поверхности и скола отожженных пленок (рис. 2, *a, b*). Кроме того, методом РФА было установлено, что в процессе отжига происходит образование новых фаз: оксидов свинца, йодидов свинца и йодидов кадмия. Они формируются на поверхности слоя в результате взаимодействия с активными компонентами (йодом и кислородом) газовой среды, а также сегрегируют на поверхности зерен внутри слоя (рис. 2). Аналогично проводился отжиг и в отсутствие йода (методика более подробно описана в работе [6]).

Фотолюминесценция исследовалась при возбуждении GaAs-светодиодом на монохроматоре МДР-12. Фотоприемником служил фоторезистор на основе $PbSe$. Данные оцифровывались при помощи платы ввода–вывода L-CARD L-154 и обрабатывались в программе, специально написанной в графической среде объектного программирования LabVIEW 6.0.

Было отмечено, что для слоев одного и того же исходного состава положение максимума спектральной характеристики и интенсивности излучения изменяются

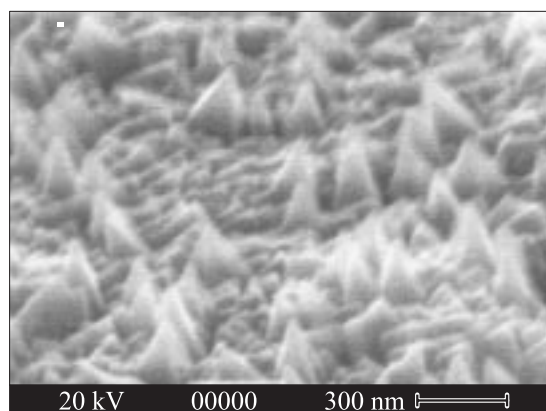


Рис. 1. Микроструктура исходного слоя.

[¶] E-mail: gamarts@mail.ru

в зависимости от температуры активации (рис. 3). Эти результаты отличаются от данных работы [2], где каждому составу x слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ (x от 0 до 0.2) отвечает строго определенное положение спектра люминесценции. Из рис. 3 видно, что спектры фотолюминесценции смещаются с понижением температуры термообработки в длинноволновую область, соответствующую твердому раствору $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, с меньшим по сравнению с исходным составом слоя содержанием кадмия. Изменение состава твердого раствора в процессе отжига подтверждают данные РФА. Для активированного слоя наблюдается смещение рефлексов от твердого раствора в сторону уменьшения углов θ , что соответствует уменьшению содержания кадмия (рис. 4).

Изменение содержания кадмия в твердом растворе может происходить в результате химических реакций, протекающих при взаимодействии твердого раствора с активными компонентами газовой среды, а также в результате распада пересыщенного твердого раствора. В пользу последнего механизма свидетельствует тот факт, что наблюдаемый нами характер изменения состава раствора с уменьшением температуры отжига коррелирует с ретроградным характером сольвуса на диаграмме $\text{PbSe}-\text{CdSe}$ [5]. Аналогичные явления наблюдались ранее в системе $\text{PbS}-\text{CdS}$ [7].

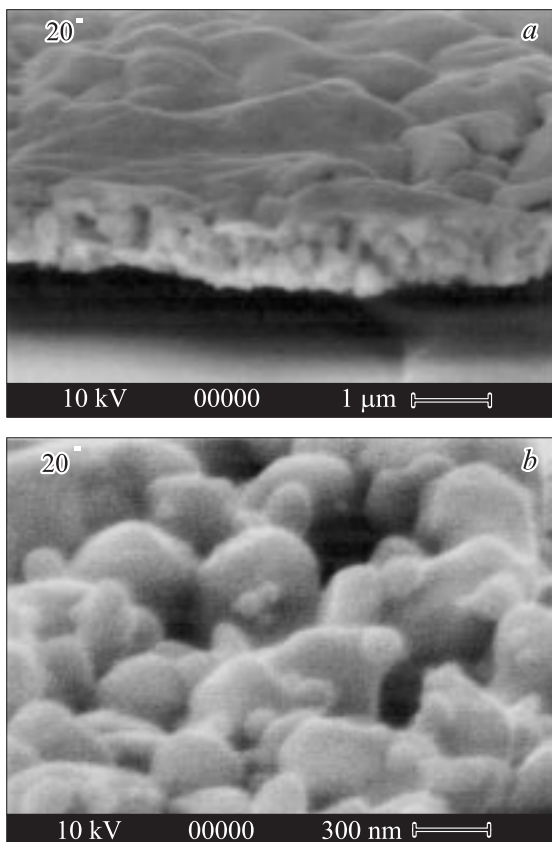


Рис. 2. Микроструктура поверхности и скола слоя, прошедшего термическую активацию в присутствии паров йода (а), и микроструктура активированного слоя с удаленными оксидными и йодидными фазами (b).

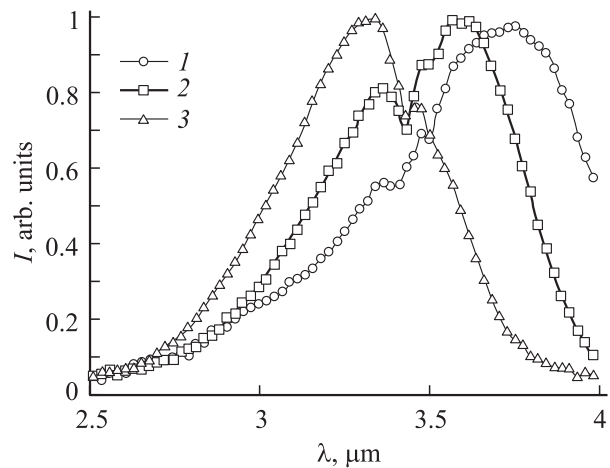


Рис. 3. Приведенные спектры фотолюминесценции поликристаллических слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ в зависимости от значения температуры активации: 1 — 623, 2 — 693, 3 — 763 К.

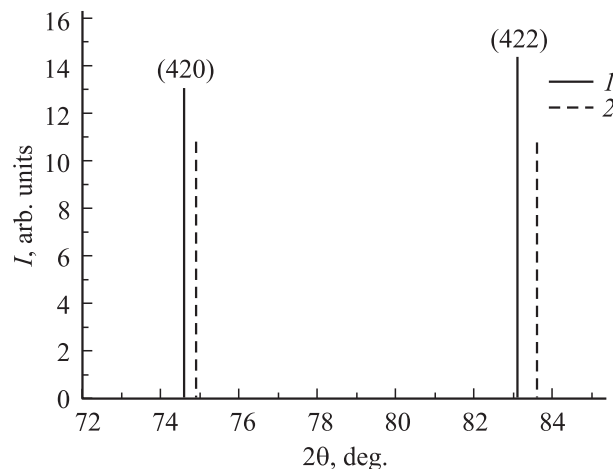


Рис. 4. Фрагмент штрихдиаграммы исходного слоя (2) и отожженного в присутствии паров йода (1).

Полоса поглощения в районе 3.4 мкм, присутствующая на всех спектрах (рис. 3), по-видимому, связана с поглощением испускаемого слоем излучения в оксидных и йодидных фазах, образующихся на поверхности зерен при отжиге.

В ряде работ [8–10] указывается на участие в рекомбинационных процессах энергетического уровня, расположенного в нижней половине запрещенной зоны и связываемого с кислородом. В этом случае в отличие от формулы для прямых межзонных переходов

$$I(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (1)$$

форма спектра излучения аппроксимируется моделью Луковского [11] для переходов носителей заряда из зоны на глубокий уровень с сильнолокализованным

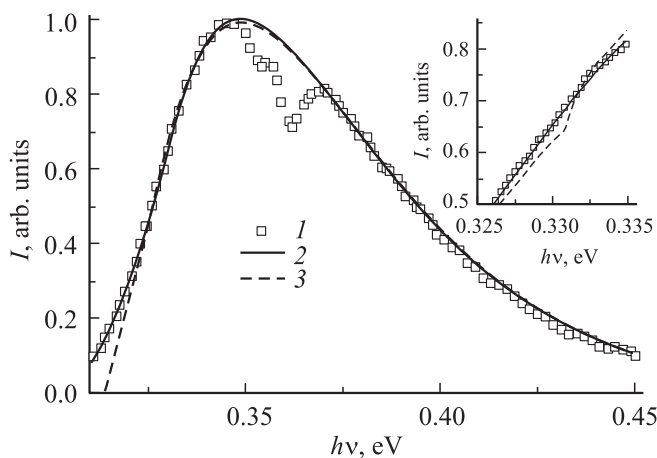


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров фотолюминесценции. 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет с учетом варизонности структуры, 3 — расчет без учета варизонности структуры.

потенциалом

$$I(h\nu) = B(h\nu)^{-1} \left(\frac{h\nu}{E_0} - 1 \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right), \quad (2)$$

где A и B — константы, E_g — ширина запрещенной зоны, E_0 — энергия ионизации уровня.

В данной работе аналогично [10] учитывалось совместное действие обоих механизмов рекомбинации. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют об образовании варизонной структуры, связанной с неоднородным распределением Cd в объеме зерен твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xSe$. Последнее вызвано существенным уменьшением содержания Cd в твердом растворе при отжиге.

Расчет теоретического спектра с учетом варизонности структуры и сравнение его с экспериментальными результатами проводился в специальной программе, написанной в среде LabVIEW 6.0. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных спектров (рис. 5) было получено при учете варизонности и значениях параметров, приведенных в таблице.

Параметр	Значение, эВ	
	min	max
E_g	0.322	0.339
E_0	0.299	0.323

Зависимость положения максимума спектральной характеристики от температуры активации наблюдалась и на структурах, прошедших активацию без паров йода. В этом случае интенсивность люминесценции была существенно меньше. Увеличение люминесцентных

свойств исследованных структур в процессе окисления в присутствии паров йода связывается нами, с одной стороны, с перекристаллизацией и улучшением структуры слоя (рис. 2) и, с другой стороны, с образованием варизонной структуры в объеме зерен. Аналогичный эффект образования варизонной структуры и усиления люминесценции рассмотрен в работе [12] для системы PbS–CdS.

Таким образом, можно сделать вывод, что в окисленных в присутствии паров йода поликристаллических слоях $Pb_{1-x}Cd_xSe$ излучательная рекомбинация определяется прямыми межзонными переходами и переходами на глубокий акцепторный уровень при наличии варизонной структуры в объеме кристаллитов. Последнее способствует существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции за счет накопления генерируемых возбуждающим излучением носителей заряда в наиболее узкозонной части кристаллитов.

Список литературы

- [1] Е.М. Гамарц, В.А. Крылов. Петербургский журн. электроники, № 1, 54 (2004).
- [2] С.В. Непомнящий, А.В. Пашкевич, Ю.Л. Шелехин, Л.К. Дийков. ФТП, **18**, 2233 (1984).
- [3] Ф. Галески, И.А. Дрозд, Л.Я. Лебедева, В.П. Тен, А.Э. Юнович. ФТП, **11**, 568 (1977).
- [4] Г.А. Каложная, К.В. Киселева. Тр. ФИАН, **177**, 5 (1987).
- [5] З.Ф. Томашик, Г.С. Олейник, В.Н. Томашик. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **16**, 261 (1980).
- [6] Е.М. Гамарц, Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. Петербургский журн. электроники, № 4, 11 (2003).
- [7] С.И. Золотов, Н.Б. Трофимова, А.Э. Юнович. ФТП, **18**, 631 (1984).
- [8] С.И. Золотов. ФТП, **19**, 1822 (1985).
- [9] С.А. Олеск, А.Н. Пихтин, А.Э. Юнович. ФТП, **24**, 795 (1990).
- [10] Н.П. Анисимова, Т.Р. Глобус, Л.К. Дийков, Ю.В. Калинин, Т.Г. Николаева, А.О. Олеск. ФТП, **17**, 534 (1973).
- [11] G. Lukovsky. Solid State Commun., **3** (9), 299 (1965).
- [12] А.Г. Роках, Н.Б. Трофимова. ЖТФ, **71** (7), 140 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence in $Pb_{1-x}Cd_xSe$ polycrystalline layers activated in presence of iodine vapour

A.E. Gamarts, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova

Saint-Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The investigations of photoluminescence in $Pb_{1-x}Cd_xSe$ polycrystalline layers oxidated in presence of iodine vapour are carried out. It is shown that radiative recombination in such structures will be determined by direct interband transitions and transitions to a deep level with presence of band gap variation in the volume of crystallites. The last provides increasing of luminescence intensity.