

ЕКСИТОННА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ШАРІВ СЕЛЕНІДУ КАДМІЮ КУБІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ

Досліджено фотолюмінесценцію шарів b -CdSe, отриманих методом твердофазного заміщення на підкладках ZnSe. Встановлено, що крайове випромінювання складається з двох смуг, обумовлених міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду та анігіляцією вільного екситона при його непружному розсіюванні на електронах.

Як відомо, об'ємним кристалам CdSe притаманна переважно структура вюрциту [1]. Кубічна модифікація кристалів отримана при кімнатній температурі осадженням з розчину, проте навіть при 400 К вона частково перетворюється в гексагональну. На відміну від монокристалів стабільні модифікації a - та b -CdSe виготовити досить просто, використовуючи різні типи підкладок та технологічних методів їх створення [2]. Зокрема, в роботі [3] наведені основні електричні та оптичні властивості як гексагональних, так і кубічних шарів CdSe, отриманих методом реакції твердофазного заміщення. Характерною особливістю цих зразків є наявність в спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) при 300 К лише крайових смуг ви-промінювання, що свідчить про достатньо високу досконалість шарів. Аналіз залежності спектрів ФЛ від рівня збудження та температури свідчить про неелементарність даних смуг. Нижче наведено результати детальних досліджень люмінесценції шарів b -CdSe при низьких температурах з метою встановлення природи крайового випромінювання.

ФЛ збуджувалась азотним лазером з $I_m \approx 0,337$ мкм та потоком квантів $L \leq 10^{18}$ фот/с. Вимірювання проводилося на дифракційному монохроматорі МДР-23 та стандартній системі синхронного детектування в режимі автоматичного запису. Зміна рівня збуджен-

ня L здійснювалася за допомогою каліброваних світлофільтрів. Спектри побудовані в координатах: кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій N_w – енергія фотона $\hbar w$.

Спектри ФЛ при 77 К складаються з двох смуг, умовно позначених літерами А та Е (рис.1). Положення смуги А ($\hbar w_m \approx 2.12$ еВ) відповідає ширині забороненої зони E_g b -CdSe, яка визначена з спектральної залежності оптичного пропускання при цій же температурі. Зміна рівня збудження не впливає на положення максимуму смуги А, вірзка на рис. 1.

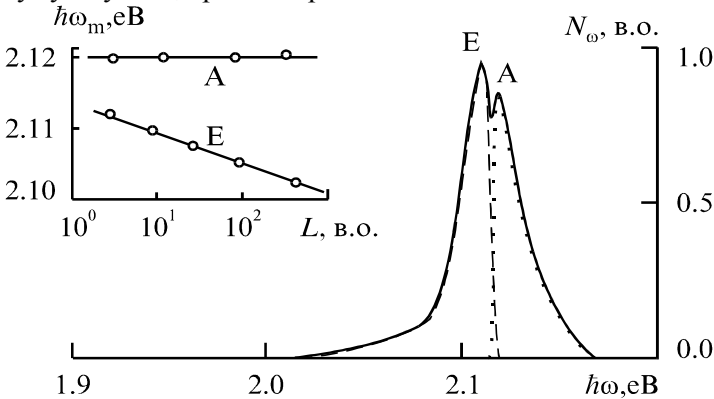


Рис. 1. Спектр фотолумінесценції шарів b -CdSe. Суцільна лінія – експеримент, точки – розрахунок за формулою (1), штрихова лінія – різниця між експериментальною та розрахунковою кривими. На вірзці – залежність положень максимумів випромінювання смуг А та Е від рівня збудження. $T=77$ К.

Вказані факти, а також наявність випромінювання квантів з $\hbar w > E_g$, свідчать про міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду. Контур смуги А добре описується відомим для такого характеру рекомбінації виразом [4]

$$N_w \sim (\hbar w)^2 (\hbar w - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\hbar w - E_g}{kT}\right) \quad (1)$$

в області енергій $\hbar w \geq E_g$. Розбіжність розрахованих та експериментальних значень N_w при $\hbar w < E_g$ обумовлена іншим каналом рекомбі-

нації, який відповідає за формування смуги E. Контур останньої в області $\hbar\omega$, близьких до E_g , отримується відніманням розрахованої за (1) смуги A від експериментального спектру (штрихова лінія рис.1).

Для смуги E притаманні наступні особливості. По-перше, асиметричність – різкі високоенергетичні та пологі низькоенергетичні спади. По-друге, із зростанням рівня збудження максимум випро-мінювання посувається в область менших енергій квантів (врізка на рис.1). Це повністю виключає донорно-акцепторну природу смуги E, оскільки для неї залежність $\hbar\omega_m(L)$ повністю протилежна [5]. Заува-жимо також, що смуга E не може бути обумовлена рекомбінацією за участю одиничного рівня, оскільки в цьому випадку положення максимуму не повинно залежати від рівня збудження [4]. По-третє, низькоенергетичному “крилу” смуги E притаманна експоненційна залежність $N_\omega(\hbar\omega)$, до того ж нахил прямих (побудованих в напівлогарифмічних координатах) зменшується з ростом L при сталій температурі (рис.2). І зрештою, інтенсивність випромінюван-ня I цієї смуги не залежить від рівня збудження за степеневим законом з показником степені, близьким до 1.5 (врізка на рис.2).

Вказані особливості смуги E дозволяють інтерпретувати її як наслідок непружної екситон-електронної взаємодії [6], внаслідок якої екситон анігілює, віддаючи частину своєї енергії на прискорення електрону. Шари b -CdSe мають яскраво виражену електронну провідність. Зсув максимуму смуги E в область менших $\hbar\omega$ пояснюється тим, що з ростом L збільшується концентрація вільних електронів, а отже зростає ймовірність розсіяння екситонів. Під час розсіяння екситон віддає частину своєї енергії електрону, внаслідок чого здійснює перехід в стан з меншою енергією. Зміна низькоенер-гетичного нахилу смуги E при збільшенні рівня збудження є наслідком багаторазового розсіяння екситона вільними електронами.

Перейдемо тепер до з'ясування природи екситону, який може бути вільним чи зв'язаним на домішкових станах. Напівширина смуги випромінювання вільного екситону повинна бути близькою до

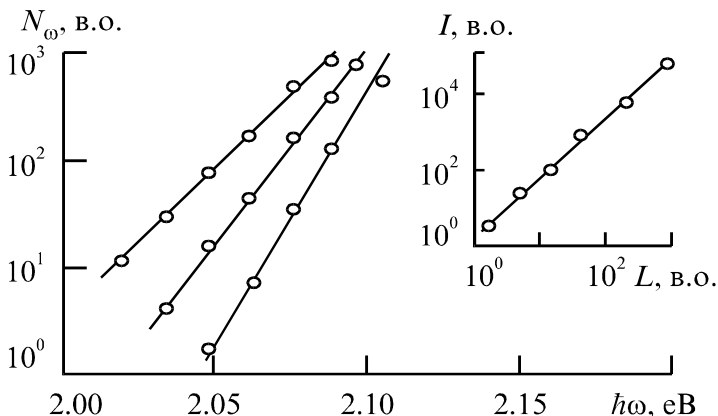


Рис. 2. Низькоенергетичний спад екситонної смуги люмінесценції при різних рівнях збудження: 1 – L_0 , 2 – $0.1 L_0$, 3 – $0.006 L_0$.

На врізці – залежність інтенсивності випромінювання смуги E від рівня збудження. $T = 77$ К.

kT, а зв'язаного – помітно меншою за середню теплову енергію [4,5]. Якщо вважати, що смуга E симетрична відносно максимуму, то її напівширина складає біля 7 меВ. Це свідчить на користь випромінювання вільного екситона. Його енергію зв'язку G_0 можливо оцінити за виразом [4,5]

$$G_0 = 13,6 \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*} \cdot \frac{1}{e^2} \text{ (eV)}. \quad (2)$$

Використовуючи значення ефективних мас електронів $m_n^* = 0.11 m_0$ та дірок $m_p^* = 0.45 m_0$ при діелектричній проникності $\epsilon = 9.2$ [7], отримуємо $G_0^{po3} \approx 12$ меВ. Експериментальне значення G_0^{ekc} за різницею $E_g - \hbar \omega_{mE}$ знаходиться в межах 10–20 меВ (врізка на рис.1). Як впливає з проведених оцінок, G_0^{po3} ближче до нижньої межі G_0^{ekc} . Це є логічним, оскільки менше значення G_0^{ekc} відповідає найбільш низькому рівню збудження, при якому процеси непружної електрон-електронної взаємодії найменші.

На завершення відзначимо, що електричні та люмінесцентні параметри і характеристики не змінюються після багаторазового нагрівання зразків до 450 К, а також зберігання при кімнатній температурі на протязі двох років. Таким чином, наведені факти разом з екситонною люмінесценцією свідчать про те, що використана технологія дозволяє отримувати структурно досконалі шари CdSe з стабільною кубічною модифікацією.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Физика и химия соединений A^2B^6 / Пер. с англ. под ред. С.А. Медведева - М.: Мир, 1970.- 624с.
2. Калинин И.П. Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 .- Ленинград: Изд. ЛГУ, 1978. – 311 с.
3. Березовский М.М., Махний В.П. Свойства слоев CdSe, выращенных на подложках кубической и гексагональной модификаций // ФТТ.– 1986.– **38**, № 2.– С. 646-648.
4. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках.– Минск: Наука и техника, 1975.– 464 с.
5. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. – Киев–Одесса: Либідь, 1988.- 300 с.
6. Koh Era, Lauger D.V. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence.–1970.–**1-2**.– P.514-527.

SUMMARY

MACHNIY E.V., SLYOTOV M.M

EXCITON LUMINESCENCE OF THE LAYERS CADMIUM SELENIDE BY CUBIC MODIFICATION

The photoluminescence of layers of *b*-CdSe, obtained by methods of solidphase substitution on single-crystalline ZnSe, has been studied. It is established, that long-wavelength edge radiation is consist from two bands which is due by interzonal recombination of free carriers and annihilation of free exciton by his nonelastic dissipation on electrons.