

## SENSOR MATERIALS

---

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

---

УДК 621.315.592; 535.37

### ГЕТЕРОШАРИ $\alpha$ -ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

*М. М. Сльотов<sup>+</sup>, О. М. Сльотов<sup>++</sup>, О. С. Гавалешко*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221  
<sup>+</sup>M.Slyotov@chnu.edu.ua, <sup>++</sup>O.Slyotov@chnu.edu.ua

### ГЕТЕРОШАРИ $\alpha$ -ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ

*М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, О. С. Гавалешко*

**Анотація.** Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості гетерошарів гексагонального  $\alpha$ -ZnSe, отриманих методом ізовалентного заміщення на  $\alpha$ -CdSe. Вперше визначено величини параметрів зонної структури –  $\Delta_{cr} = 0,07$  eV і  $\Delta_{so} = 0,37$  eV. Встановлено, що люмінесценція  $\alpha$ -ZnSe є високотемпературною до 550 K, визначається домінуючим випромінюванням зв'язаних на ізовалентній домішці Cd екситонів і міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду. Висока квантова ефективність  $\eta = 8-10$  % люмінесценції гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe дозволяє використовувати їх в якості джерел стабільного випромінювання, а також у сенсорах реєстрації зміни температури.

**Ключові слова:** гетерошар, ізовалентне заміщення, оптичне відбивання, високотемпературна фотолюмінесценція

### $\alpha$ -ZnSe HETEROLAYERS FOR SENSORS

*M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko*

**Abstract.** The optical and luminescent properties of hexagonal  $\alpha$ -ZnSe heterolayers, obtained by isovalent substitution for  $\alpha$ -CdSe have been investigated. For the first time defined the parameters of the band structure –  $\Delta_{cr} = 0,07$  eV і  $\Delta_{so} = 0,37$  eV. It was found that  $\alpha$ -ZnSe luminescence is high temperature up to 550 K, determined by the dominant radiation of excitons bounded on Cd isovalent impurity and interband recombination of free charge carriers. The high quantum efficiency  $\eta=8-10$  %

of heterolayers  $\alpha$ -ZnSe luminescence allows to use them as a source of stable radiation, as well as sensors that registered the temperature changes.

**Keywords:** heterolayers, isovalent substitution, optical reflection, high temperature photoluminescence

## ГЕТЕРОСЛОИ $\alpha$ -ZnSe ДЛЯ СЕНСОРОВ

*М. М. Слётон, А. М. Слётон, А. С. Гавалешко*

**Аннотация.** Исследованы оптические и люминесцентные свойства гетерошаров гексагонального  $\alpha$ -ZnSe, полученных методом изовалентного замещения на  $\alpha$ -CdSe. Впервые определены величины параметров зонной структуры –  $\Delta_{cr} = 0,07$  эВ и  $\Delta_{so} = 0,37$  эВ. Установлено, что люминесценция  $\alpha$ -ZnSe есть высокотемпературной аж до 550 К, обусловлена доминирующим излучением связанных на изовалентной примеси Cd экситонов и межзонной рекомбинацией свободных носителей заряда. Высокая квантовая эффективность  $\eta = 8-10$  % люминесценции гетерослоев  $\alpha$ -ZnSe позволяет использовать их в качестве источников стабильного излучения, а также в сенсорах регистрации изменения температуры.

**Ключевые слова:** гетерослои, изовалентное замещение, оптическое отражение, высокотемпературная фотолюминесценция

Важливою задачею сучасної сенсорної електроніки є розробка і виготовлення приладів з розширеними функціональними можливостями. Для них є необхідним забезпечення стабільності і повторюваності властивостей при екстремальних умовах експлуатації. Відповідні сенсорні структури можуть отримуватись як вдосконаленням існуючих і пошуком нових конструкцій, так і виявленням перспективних для використання матеріалів [1]. Для виготовлення оптоелектронних приладів (світлодіодів, фотоприймачів тощо) широко використовуються широкозонні II-VI напівпровідники. Серед них важливу роль відіграє селенід цинку, ширина забороненої зони якого становить  $E_g = 2,7$  еВ при 300 К і охоплює мало опанований короткохвильовий діапазон. До того ж, його прямозонність сприяє високій ефективності випромінювальної рекомбінації. Монокристали ZnSe кристалізуються тільки в кубічну (сфалеритну) структуру. Разом з тим, перехід до  $\alpha$ -модифікації може викликати не тільки зміну  $E_g$ , але й привести до появи нових властивостей, що притаманні матеріалам з гексагональною структурою. Широко використовувані методи отримання кристалів та шарів такої модифікації є складними і при

певних екстремальних умовах не повністю забезпечують стабільність властивостей та параметрів, зокрема при високих температурах. Тому актуальним постає питання пошуку методу отримання селеніду цинку гексагональної модифікації, вивчення його основних властивостей та оптичних процесів і можливостей практичного використання.

Гетерошари селеніду цинку гексагональної модифікації отримувалися методом изовалентного заміщення [2]. За ним проводився ізотермічний відпал монокристалічних підкладок  $\alpha$ -CdSe у насиченій парі цинку. Процес відбувався в евакуйованих до  $10^{-4}$  Торр кварцових ампулах, у яких підкладки селеніду кадмію і наважка елементарного цинку знаходилися на протилежних її краях. Реакція утворення гетерошарів описується наступним рівнянням



де індекси «Тв» і «Г» відповідають твердому і газоподібному станам реагентів.

Досліджувалися оптичні та люмінесцентні властивості утворених гетерошарів. Оптичні процеси вивчалися на уні-

версальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням  $\lambda$ -модуляції [3]. Основними її складовими є дифракційний монохроматор МДР-23, фотопомножувач ФЕП-79, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 з довжиною хвилі збуджуючого випромінювання  $\lambda \sim 0,337$  мкм ( $\hbar\omega \sim 3,68$  еВ). Оптичний сигнал реєструвався системою синхронного детектування. Диференціальні криві першої похідної вихідного спектра вимірювалися на частоті модуляції  $\Omega$  [4].

Вивчення оптичного відбивання підтвердили гексагональну структуру кристалічної ґратки отриманих гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe. Виміряні за  $\lambda$ -модуляцією диференціальні криві  $R'_\omega$  характеризуються трьома піками, рис. 1.

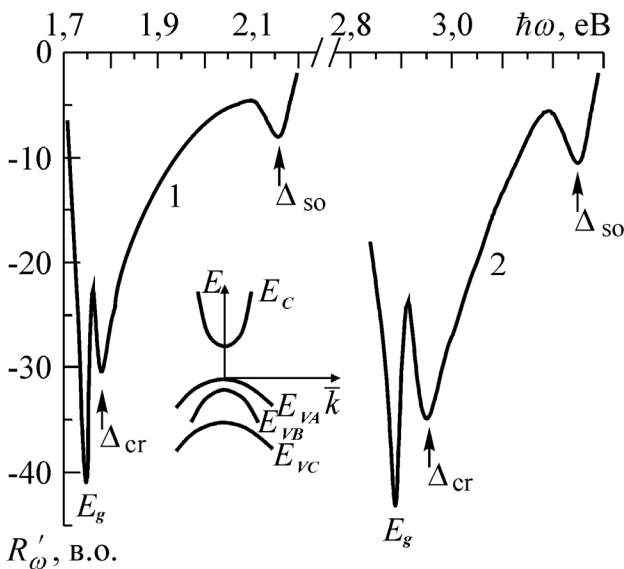


Рис. 1. Спектри  $\lambda$ -модульованого оптичного відбивання підкладинок  $\alpha$ -CdSe (1) та гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe (2). На вставці – структура енергетичних зон досліджуваних напівпровідників з гексагональною кристалічною ґраткою.  $T = 300$  К.

Енергетична відстань між екстремумами зони провідності  $E_c$  і валентної зони  $E_v$  є шириною забороненої зони і становить  $E_g = 2,89$  еВ. Таке значення перевищує  $E_g = 2,7$  еВ для кубічного селеніду цинку, проте добре корелює з величиною  $E_g = 2,88$  еВ для  $\alpha$ -ZnSe [5]. Внаслідок розщеплення валентної зони гексагональної структури на три підзо-

ни, зумовленого спін-орбітальною взаємодією  $\Delta_{so}$  і кристалічним полем  $\Delta_{cr}$ , відбуваються відповідні оптичні переходи. За ними вперше визначено величини головних параметрів зонної структури, які становлять  $\Delta_{cr} = 0,07$  еВ і  $\Delta_{so} = 0,37$  еВ.

Зазначимо, що утворення нової хімічної сполуки ZnSe на поверхні  $\alpha$ -CdSe також підтверджується зміною чорного кольору поверхні підкладинки на жовто-зелений, характерний для ZnSe. X-променеві дослідження виявили гексагональну кристалічну структуру як підкладинки, так і утвореного гетерошару.

Отриманим гетерошарам  $\alpha$ -ZnSe властива інтенсивна фотолюмінесценція (ФЛ) з максимумом при енергіях фотонів  $\hbar\omega_m = 2,65$  еВ при 300 К, рис. 2.

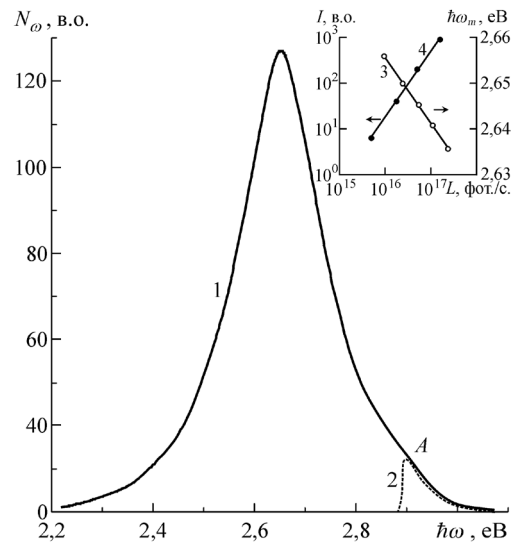


Рис. 2. Спектр фотолюмінесценції гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe (1) та складова смуга, зумовлена міжзонним випромінюванням (2). На вставці – залежність положення максимуму  $\hbar\omega_m$  (3) та інтенсивності  $I$  (4) від рівня фотозбудження  $L$ .  $T = 300$  К.

Вона характеризується високою квантовою ефективністю  $\eta \sim 8-10$  %, визначеною за відомою методикою [6]. Дослідження властивостей ФЛ показали, що положення максимуму залежить від рівня збудження  $L$ , врізка на рис. 2. До того ж, інтенсивність  $I$  залежить від рівня збудження за законом  $I \sim L^{1.5}$ . Такі властивості домінуючої блакитної смуги ФЛ притаманні для випромінювання, зумовленого

анігіляцією екситонів при їх непружному розсіюванні на вільних носіях заряду [7].

В області енергій фотонів  $\hbar\omega > E_g$  також спостерігається складова смуга випромінювання. Вона умовно позначена символом  $A$ . Для даного випромінювання характерна незалежність положення максимума від  $L$ , а форма смуги апроксимується аналітичним виразом для зон-зонної рекомбінації [8]

$$N_\omega \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right). \quad (2)$$

Це вказує на те, що випромінювання в цій області формується внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду. Її присутність свідчить про достатньо високу якість отриманих гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe. Проведені окремі дослідження дозволили визначити температурний коефіцієнт зміни  $E_g$ , а саме  $dE_g/dT \approx 5,1 \cdot 10^{-4}$  еВ/К. У цілому, спектральна область ФЛ, її висока квантова ефективність і встановлена природа складових смуг свідчать про можливість використання гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe в якості ефективного люмінесцентного джерела випромінювання у мало опанованому короткохвильовому оптичному діапазоні  $\lambda = 0,40 \div 0,55$  мкм.

Важливою властивістю випромінювання є його високотемпературність. Дослідження показали, що при нагріванні від кімнатної температури 300 К до 400 К, інтенсивність люмінесценції зменшується лише на 20 %, рис. 3.

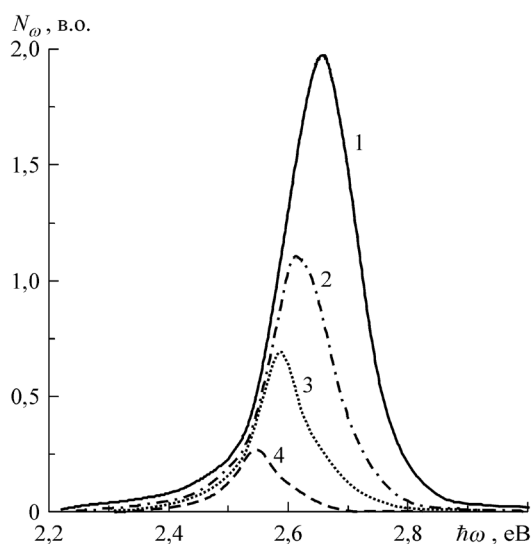


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe отримані при  $T = 300$  К (1),  $T = 440$  К (2),  $T = 490$  К (3) і  $T = 540$  К (4).

Зазначимо, що для кристалів  $\beta$ -ZnSe і переважаючої більшості II-VI сполук при  $410 \div 430$  К випромінювання згасає на 90%, що визначається температурним гасінням рекомбінаційних процесів через прості локальні рівні [8]. Залишкова інтенсивність на досліджуваних шарах  $\alpha$ -ZnSe становить близько 18% від початкової і спостерігається при  $T = 500 \div 550$  К. Це вказує на те, що у формуванні такого випромінювання домінуючу роль відіграють ізоелектронні пастки [9]. Вони формують глибокі рівні, на яких не виключається локалізація екситонів. Їх природа визначається характером процесів ізовалентного заміщення, яке відповідає за утворення гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe. Найбільш ймовірною є можливість утворення в них залишкових атомів Cd базової підкладки. При такому характері епітаксії “всередину речовини” важливим є можливість зв’язування на ізовалентній домішці (ІВД) електрона (чи дірки) [10]. Короткодіючий потенціал ІВД обумовлює його локалізацію в межах однієї комірки кристалічної ґратки та істотну деформацію хвильової функції і її локалізацію поблизу ІВД таким чином, що максимум радіальної частини практично співпадає з межею потенціальної ями [9]. Зазначимо, що більш строгий розгляд таких процесів є складним внаслідок відсутності строгої теорії електронного спектра глибоких домішок. Тому це потребує окремих подальших досліджень. Проте, важливим для практичного використання є стійкість таких станів до впливу високих температур.

Для практичного використання гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe важливими виявилися наступні властивості люмінесценції. Півширина спектра зменшується з 0,14 еВ при 300 К до 0,1 еВ при 570 К. Спектральна область випромінювання при цих температурах змінюється з  $2,25 \div 3,0$  еВ до  $2,35 \div 2,65$  еВ. Проте, характер спектрального розподілу не змінюється, а в області енергій фотонів більших за  $E_g$  інтенсивність випромінювання зазнає більш стрімкого спаду порівняно з низькоенергетичним діапазоном. Візуально колір випромінювання змінюється при збільшенні температури з синього ( $\lambda \sim 0,46$  мкм) до зеленого ( $\lambda \sim 0,505$  мкм). Це може бути використано у різного типу сенсорах при реєстрації зміни

температури. Також, важливим для практичного використання є встановлена експериментально повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багатократних повторних вимірюваннях. До того ж, характеристики і властивості гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe, отриманих ізовалентним заміщенням на монокристалах  $\alpha$ -CdSe характеризуються їх повторюваністю при стендових дослідженнях на протязі 2,5 років.

Таким чином, використання методу ізовалентного заміщення дозволяє отримувати гетерошари нестабільної модифікації  $\alpha$ -ZnSe на базових монокристалах  $\alpha$ -CdSe. Структура їх енергетичних зон характерна для гексагональних кристалів. Вперше визначено величини розщеплення валентної зони на підзони під дією кристалічного поля  $\Delta_{CR} = 0,07$  eV і спин-орбітальної взаємодії  $\Delta_{SO} = 0,37$  eV при  $E_g = 2,89$  eV. Отримані гетерошари  $\alpha$ -ZnSe характеризуються інтенсивною люмінесценцією з високою квантовою ефективністю  $\eta \sim 8-10$  %. Її властива стійкість до високих температур, включаючи  $T = 550-570$  K. Характер і властивості домінуючого випромінювання обумовлені наявністю ізовалентної домішки Cd, на якій можливе зв'язування екситонів, що визначає природу домінуючого випромінювання. У високоенергетичній області  $\hbar\omega > E_g$  спостерігається випромінювання внаслідок міжзонних переходів вільних носіїв заряду. Для отриманих гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe характерна висока температурна і часова стабільність та повторюваність властивостей і параметрів.

### Список використаної літератури

- [1]. A. N. Georgobiani. Wideband semiconductors  $A^{II}B^{VI}$  and perspectives of their application // *Advances in Physical Sciences*, 113(1), pp. 129-155 (1974).
- [2]. M. M. Slyotov, B. M. Sobistchanskiy, E. V. Stets. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectrical devices // *SPIE*, 4425, pp. 272-276 (2000).
- [3]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, E. V. Stets, I. V. Tkachenko, V. V. Gorley, P. P. Horley. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // *Thin Solid Films*, 450, pp. 222-225 (2004).
- [4]. A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, Yu. V. Ozerov, I. M. Tighineanu. Application of modulation spectroscopy to study defects in wide-gap semiconductors // *Proceedings of the Lebedev Physical Institute*, 163, pp. 39-100 (1985).
- [5]. T. V. Gorkavenko, S. M. Zubkova, V. A. Makara, L. N. Rusina. Temperature dependence of the band structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe wurtzite-type semiconductor compounds // *Semiconductors*, 41(8), pp. 886-896 (2007).
- [6]. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A*, 122(6), pp. 1041-1043 (2012).
- [7]. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // *J. Luminescence*, 1-2, pp. 514-527 (1970).
- [8]. V. P. Gribkovskii. The theory of Light Absorption and Emission in Semiconductors. Nauka i Tekhnika, Minsk. 464 p. (1975).
- [9]. V. I. Fistul. Doping impurity atoms in semiconductors (state and condition). *Fiz. -Mat. Lit.*, M. 432 p. (2004).
- [10]. A. N. Georgobiani, M. K. Sheinkman. Physics of  $A^2B^6$  compounds. Mir, M. 320 p. (1986).

Стаття надійшла до редакції 08.06.2016 р.

UDC 621.315.592; 535.37

 **$\alpha$ -ZnSe HETEROLAYERS FOR SENSORS***M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko*

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsjubynskyi Str. Chernivtsi 58012, Ukraine  
0(37)2244221  
M.Slyotov@chnu.edu.ua, O.Slyotov@chnu.edu.ua

**Summary**

The problem of obtaining of zinc selenide with new properties as a result of possible transition from cubic to hexagonal structure is discussed. This task is solved by growing of  $\alpha$ -ZnSe heterolayers by the method of isovalent substitution. According to this method an isothermal annealing of  $\alpha$ -CdSe single-crystal substrates was carried out in the saturated pair of zinc in an evacuated to  $10^{-4}$  Torr. and sealed quartz ampoule. Hexagonal structure of  $\alpha$ -ZnSe is confirmed by researches of optical reflection with using of  $\lambda$ -modulation. It significantly increased the sensitivity and allow first determine the main parameters of the band structure  $\Delta_{cr} = 0,07$  eV i  $\Delta_{so} = 0,37$  eV.  $\alpha$ -ZnSe heterolayers is characterized by intense photoluminescence in the blue range with high quantum efficiency  $\eta = 8-10\%$ . Stability of photoluminescent properties is observed at high temperatures, including 550-570 K. The dependence of parameters of the dominant band from the excitation level is typical for the annihilation of bound excitons. The luminescence of  $\alpha$ -ZnSe heterolayers is characterized by high temperature stability over time and reproducibility of results. This allows using them as high sources of optical shortwave radiation and in sensors of temperature changes in the range of 300-570 K.

**Keywords:** heterolayers, isovalent substitution, optical reflection, high temperature photoluminescence.

УДК 621.315.592; 535.37

**ГЕТЕРОШАРИ  $\alpha$ -ZnSe ДЛЯ СЕНСОРІВ***М. М. Сльотов<sup>+</sup>, О. М. Сльотов<sup>++</sup>, О. С. Гавалешко*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221  
<sup>+</sup>M.Slyotov@chnu.edu.ua, <sup>++</sup>O.Slyotov@chnu.edu.ua

**Реферат**

Обговорюється проблема отримання селеніда цинку з новими властивостями внаслідок можливого переходу від кубічної до гексагональної структури. Поставлена задача вирішується вирощуванням гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe методом ізовалентного заміщення. За ним проводився ізотермічний відпал монокристалічних підкладінок  $\alpha$ -CdSe у насиченій парі цинку в евакууваній до  $10^{-4}$  Торр. і запаяній кварцовій ампулі. Отримання гексагональної структури підтверджується дослідженнями оптичного відбивання з використанням  $\lambda$ -модуляції. Вона істот-

но підвищила чутливість і дозволила вперше визначити величини головних параметрів зонної структури -  $\Delta_{cr} = 0,07$  eV і  $\Delta_{so} = 0,37$  eV. Гетерошари  $\alpha$ -ZnSe характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією у синьо-блакитній області з високою квантовою ефективністю  $\eta = 8-10$  %. Фотолюмінесцентним властивостям притаманна стійкість при високих температурах, включаючи 550-570 К. Залежність параметрів домінуючої смуги випромінювання від рівня збудження характерне для анігіляції зв'язаних екситонів. Для люмінесценції гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe властива висока температурна і часова стабільність та повторюваність. Це дозволяє використовувати їх як в якості високотемпературних джерел оптичного короткохвильового випромінювання, так і у сенсорах призначених для реєстрації зміни температури в діапазоні 300-570 К.

**Ключові слова:** гетерошар, ізовалентне заміщення, оптичне відбивання, високотемпературна фотолюмінесценція