

Д. ф.-м. н. В. П. МАХНИЙ, к. ф.-м. н. И. И. ГЕРМАН, Г. И. БОДЮЛ, И. М. СЕНКО

Украина, Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

E-mail: i.herman@chnu.edu.ua

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК ZnSe:Te НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В настоящей работе исследовано влияние модификации поверхности подложек ZnSe:Te на их спектры люминесценции и оптического пропускания. Путем травления подложек ZnSe:Te в растворах $\text{CrO}_3:\text{HCl}=2:1$ и $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ были получены образцы с зеркальной и матовой поверхностями соответственно. Установлено, что для образцов с матовой поверхностью характерно существенное увеличение эффективности голубой полосы люминесценции, а также появление излучения в той области энергии фотонов, где она больше ширины запрещенной зоны селенида цинка.

Ключевые слова: селенид цинка, зеркальная и матовая поверхности, квантово-размерный эффект, люминесценция, пропускание.

Перспективность использования селенида цинка для коротковолновой оптоэлектроники стимулирует исследование, направленные на улучшение параметров и ZnSe, и барьерных детекторов на его основе [1]. Отметим, что преимущественно электронная проводимость ZnSe и отсутствие среди широкозонных соединений II–VI групп дырочного полупроводника с близкими кристаллохимическими параметрами — главные причины отсутствия идеальных гетероструктур с $p-n$ -переходом [2]. Альтернативой таким структурам могут быть выпрямляющие контакты «метал — ZnSe», на основе которых, в частности, уже созданы широкополосные (0,2–0,47 мкм) фотодетекторы с максимальной монохроматической чувствительностью $S_\lambda \approx 0,15$ А/Вт. При длине волны $\lambda = 0,2$ мкм их чувствительность не превышает 0,02 А/Вт, что обусловлено увеличением скорости поверхностной рекомбинации v_s . Очевидно, что в этом случае одной из основных задач является поиск способов уменьшения v_s , особенно в области высоких энергий фотонов $\hbar\omega$ (малых λ), когда роль поверхности существенно возрастает. Перспективными здесь могут оказаться технологии, вызывающие изменения (модификацию) свойств поверхностных слоев полупроводниковых подложек и при этом не влияющие на их объемные параметры. Один из путей — создание микропористой структуры, обладающей рядом специфических свойств, в основе которых лежат квантово-размерные эффекты [4].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния модификации поверхности подложек ZnSe:Te на их спектры люминесценции и оптического пропускания.

Образцы и методы исследований

Исходными подложками служили пластинки типоразмером 4×4×1 мм, вырезанные из объемного кристалла ZnSe:Te, который был выращен из расплава под давлением инертного газа.

Легирование изовалентной примесью Te в процессе роста до концентрации примерно 10^{19} см⁻³ приводит к появлению эффективной красно-оранжевой полосы люминесценции и существенному увеличению температурной и радиационной стойкости ее параметров [5]. Для достижения величины электронной проводимости 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹ подложки отжигались в течение нескольких часов в насыщенных парах цинка при температуре 850°C. При этом подложки ZnSe и навеска элементарного Zn в количестве, необходимом для создания насыщенных паров, находились в противоположных концах запаянной кварцевой ампулы. После отжига пластинки подвергались механической полировке и химическому травлению в различных растворах. В результате обработки в хромовом травителе $\text{CrO}_3:\text{HCl} = 2:3$ поверхность подложек выглядела зеркальной (тип 1), а в растворе состава $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ — матовой (тип 2). Удаление продуктов травления осуществлялось путем длительного (5–10 мин) кипячения пластинок в дистиллированной воде и последующего кратковременного ополаскивания в концентрированной уксусной кислоте. В изготовленных по данной технологии подложках наблюдалась объемная фотолюминесценция (ФЛ), которая отсутствовала у образцов, прошедших только механическую полировку.

Люминесценция возбуждалась N_2 -лазером с длиной волны $\lambda_m = 0,337$ мкм, а спектры излу-

чения N_{ω} измерялись на универсальной установке, позволяющей работать в обычном и дифференциальном режимах. В ее состав входит дифракционный монохроматор МДР-23 и стандартная система синхродетектирования с автоматической записью спектральных характеристик. Источником излучения при измерении спектров оптического пропускания T_{ω} служила галогенная лампа с «гладким» спектром. Морфология поверхности подложек изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) типа NT-206, а все исследования проводились при комнатной температуре.

Обсуждение результатов исследований

Как видно из рис. 1, спектр ФЛ образцов с зеркальной поверхностью состоит из широкой красно-оранжевой R -полосы, на высокоэнергетическом «крыле» которой наблюдается перегиб в области энергий, близких к ширине запрещенной зоны селенида цинка ($E_g \approx 2,7$ эВ [5]).

В отличие от этого, для подложек с матовой поверхностью краевое излучение становится доминирующим по отношению к низкоэнергетическому, причем его эффективность существенно возрастает. Последнее указывает на уменьшение скорости поверхностной рекомбинации, которая, на наш взгляд, является следствием модификации поверхности. Подтверждением этому могут служить описанные в [6] исследования, где показано, что подобная модификация поверхности вызывает не только увеличение эффективности краевой люминесценции подложек CdTe, но и существенное улучшение физико-технических параметров поверхностно-барьерных фотодиодов на их основе.

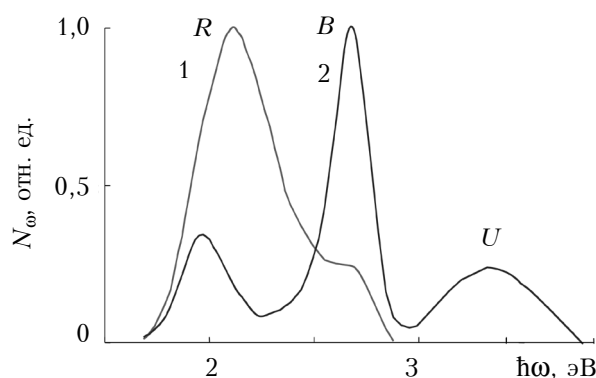


Рис. 1. Нормированные в максимумах спектры фотолюминесценции образцов ZnSe:Te с зеркальной (1) и матовой (2) поверхностями, полученные при температуре 300 К

Следует также обратить внимание на появление в спектре ФЛ образцов типа 2 U -полосы в области энергии фотонов, где она заметно превышает ширину запрещенной зоны ZnSe. Это может быть обусловлено наличием квантово-размерной структуры, что подтверждается экспериментально АСМ-топограммами, представ-

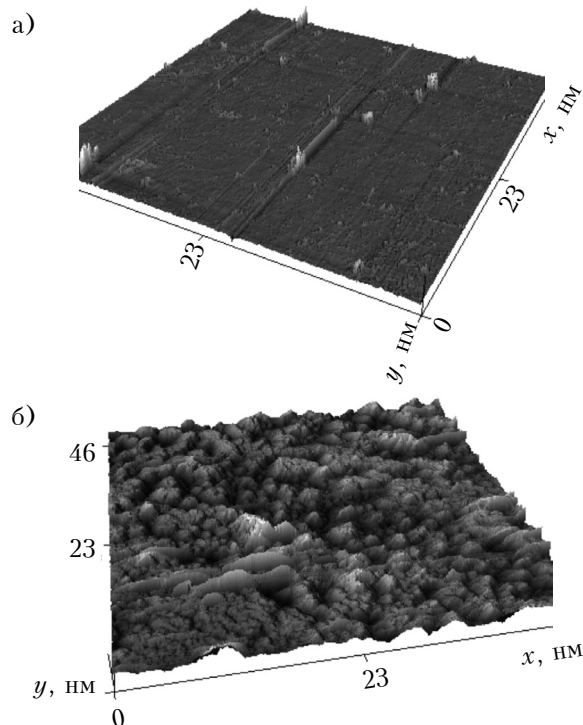


Рис. 2. АСМ-топограммы образцов ZnSe:Te с зеркальной (а) и матовой (б) поверхностями

ленными на рис. 2. Здесь видно, что поверхность подложек типа 1 является практически гладкой, без каких-либо структурных особенностей. Поверхность же образцов типа 2 состоит из одинаково ориентированных пирамид с размером основания 2–5 мкм, каждая из которых является объединением нанопирамид с латеральными размерами 10–100 нм.

Таким образом, наиболее вероятный механизм формирования U -полосы — квантово-размерный эффект, который заключается в увеличении ширины запрещенной зоны сферического нанокристалла по сравнению с бесконечным. В этом случае изменение энергии излучательного перехода может быть представлено в виде [7]

$$\hbar\omega_m - E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right), \quad (1)$$

где d — диаметр сферического монокристалла; m_n^* , m_p^* — эффективная масса электрона и дырки соответственно (для ZnSe $m_n^* = 0,17m_0$, $m_p^* = 0,75m_0$ [5]).

Формула (1) позволяет оценить средний размер нанокристаллов, определяющих максимум высокоэнергетической U -полосы $\hbar\omega \approx 3,4$ эВ. В результате расчета было получено значение около 3,5 нм, а это примерно в три раза меньше латерального размера самых мелких пирамид. Такое, на первый взгляд, противоречие объясняется тем, что излучение в максимуме U -полосы формируется вершинами пирамид. Косвенным подтверждением этого является наличие в спек-

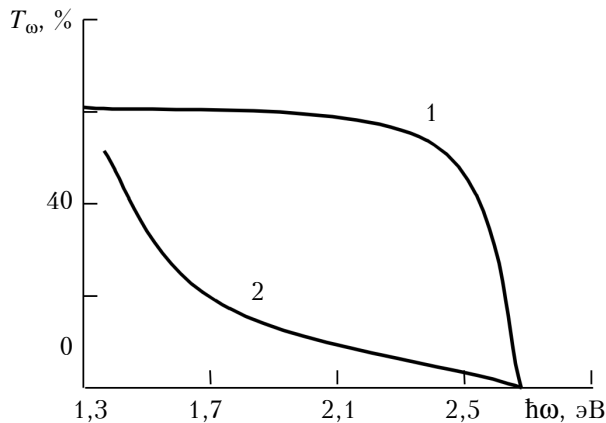


Рис. 3. Спектры оптического пропускания образцов ZnSe:Te с зеркальной (1) и матовой (2) поверхностями, полученные при температуре 300 К

тре ФЛ фотонов с $\hbar\omega > 3,4$ эВ, связанных с нанобъектами еще меньших, чем 3,5 нм, размеров.

Присутствие в спектре ФЛ квантов в области энергии $E_g - \hbar\omega_m$ вызвано большой дисперсией размеров нанокристаллов (от 10 до 100 нм). Отметим, что большие из них, слабо влияя на спектральное распределение высокоэнергетического излучения (U-полоса), вызывают существенные изменения оптического пропускания. На рис. 3 обращает на себя внимание резкое уменьшение абсолютного значения T_ω при $\hbar\omega < E_g$ образцов типа 2, что объясняется увеличением процессов рассеяния на нанокристаллах больших размеров.

Отметим, что с точки зрения прохождения излучения подложки типа 2 можно считать рассеивающей средой с поверхностными неоднородностями различных размеров d , в том числе и с $d \geq 0,1-0,2\lambda_m$ (здесь $\lambda_m \approx 460$ нм — длина волны, соответствующая краю фундаментального поглощения ZnSe). При выполнении данного неравенства справедлив закон Релея $I_d \approx \lambda^{-4}$ (где I_d — интенсивность рассеянного света), в связи с чем доля рассеянного света резко увеличивается с ростом длины волны. Это вызывает уменьшение нормальной составляющей интенсивности прошедшего через подложку излучения и, как следствие, соответствующее падение величины оптического пропускания.

Заключение

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о возможности управления параметрами люминесцентного излучения (эффективностью и спектральным составом) подложек ZnSe:Te путем изменения морфологии их поверхности. При этом установлено, что обработка подложек в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ приводит к образованию поверхностной квантово-размерной структуры, которая вызывает появление в спектрах фотolumинесценции широкой полосы в области значений энергии, больших ширины запрещенной зоны селенида цинка.

Дальнейшие исследования будут направлены на поиск технологических режимов обработки подложек с целью уменьшения дисперсии размеров нанокристаллов для сужения спектральной полосы излучения и увеличения ее эффективности.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Нанотехнология. — 2014. — № 11. — С. 19–26.
2. Физика соединений $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$ / Под ред. Георгобиани А.Н., Шейкман М.К. — Москва: Мир, 1986.
3. Махний В.П. УФ фотоприемники с барьером Шоттки на основе селенида цинка // Журнал технической физики. — 1998. — Т. 68, № 9. — С. 123–125.
4. Дмитрук М. Л., Барлас Т. Р., Сердюк В. О. Пористі напівпровідники A_3B_5 : технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. — 2010. — Т. 11, № 5. — С. 13–33.
5. Рыжиков В. Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. Получение, свойства, применение. — Москва: НИИТЭХИМ, 1989.
6. Махний В. П., Герман И. И., Черных Е. И. Влияние обработки на параметры поверхности монокристаллических подложек теллурида кадмия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2013. — № 6. — С. 65–67.
7. Аверхив Н. С., Казанова Л. П., Лебедев Э. А., Рудь Ю. В., Смирнов А. Н., Смирнова Н. Н. Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // Физика и техника полупроводников. — 2000. — Т. 34, №6. — С. 757–761.

Дата поступления рукописи
в редакцию 05.10.2016 г.

В. П. МАХНИЙ, И. И. ГЕРМАН, Г. И. БОДЮЛ, И. М. СЕНКО

Україна, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
E-mail: i.herman@chnu.edu.ua

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ПІДКЛАДОК ZnSe:Te НА ЇХ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено вплив модифікації поверхні підкладок ZnSe:Te на їх спектри люмінесценції та оптичного пропускання. Шляхом травлення підкладок ZnSe:Te в розчинах $\text{CrO}_3:\text{HCl}=2:1$ та $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ були отримані зразки із дзеркальною і матовою поверхнями відповідно. Встановлено, що для зразків з мато-

вою поверхню характерно істотне збільшення ефективності блакитної смуги люмінесценції, а також поява випромінювання в тій області енергії фотонів, де вона більше ширини забороненої зони селеніду цинку.

Ключові слова: селенід цинку, дзеркальна і матова поверхні, квантово-розмірний ефект, люмінесценція, пропускання.

DOI: 10.15222/TKEA2016.6.36
UDC 625.315.592; 535.37

V. P. MAKHNIY, I. I. HERMAN, G. I. BODUL, I. M. SENKO
Ukraine, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University
E-mail: i.herman@chnu.edu.ua

INFLUENCE OF ZNSE:TE SUBSTRATE'S SURFACE MORPHOLOGY ON THEIR OPTICAL PROPERTIES

The authors have experimentally established, that etching of ZnSe:Te substrates in $\text{CrO}_3\text{:HCl}=2:1$ and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2=3:1$ solutions leads to formation of mirror and matte surfaces. Analysis of the topogram obtained by an atomic power microscope showed that matte surface is a set of equally oriented pyramids with basis size 2–5 μm and each of them is association of nanopramids with 10–100 nm lateral size. In such samples wide photoluminescence band at 2,7–3.8 eV is a result of dimensional quantization in smaller nanocrystals. The latter also causes an observed decrease of transmission coefficient of substrates with matte surface in comparison to those with mirror surface owing to increase of light scattering processes.

Keywords: zinc selenide, mirror and matte surfaces, quantum-dimensional effect, luminescence, transmission.

REFERENCES

1. Kulchitskiy N. A., Naymov A. V. [Modern optoelectronic devices on zinc selenide basis]. *Nanoinzheneriya*, 2014, no 11, pp. 19-26. (Rus)
2. *Fizika soedinenii A_2B_6* [Physics of A_2B_6 compounds]. Ed. by Georgobiani A. N., Sheikhan M.K., Moscow, Mir, 1986. (Rus)
3. Makhniy V. P. [UV photodetectors with Shottki barrier on zinc selenide basis]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1998, vol. 68, no 9, pp. 123-125. (Rus)
4. Dmitruk M. L., Barlas T. R., Serdiuk V. O. [A_3B_5 porous semiconductors: Electrochemical pore formation technology, structure and optical properties (review)] *Fizika i khimiya tverdogo tila*, 2010, vol. 11, no 5, pp. 13-33. (Ukr)
5. Rujukov V. D. *Stsintilyatsionnye kristally poluprovodnikovykh soedinenii $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$. Poluchenie, svoystva, primeneniye* [Scintillation crystals of $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$ semiconductor junctions. Obtaining, properties and usage]. Moscow, NIITECHIM, 1989, 125 p. (Rus)
6. Makhniy V. P., Herman I. I., Chernuh E. I. [Influence of processing on the surface parameters of single-crystal substrates of cadmium telluride]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, 2013, no 6, pp. 65-67. (Rus)
7. Averhiev N. S., Casanova L. P., Lebedev E. A., Rud Yu. V., Smirnov A. N., Smirnova N. N. [Optical and electrical properties of porous gallium arsenide] *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2000, vol 34, no 6, pp. 757-761. (Rus)