

УДК 535.215.1+535.376

СПЕКТРЫ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ CdSe, ВЫРАЩЕННЫХ НА СЛЮДЕ В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

© 2021 г. В. И. Чукига¹, Э. А. Сенокосов¹, В. Г. Суринов¹,
И. Н. Один², *, М. В. Чукичев², В. С. Фещенко³

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, MD-3300 Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Методом термического испарения в квазизамкнутом объеме выращены на слюде мусковит слои CdSe, обладающие высокой фоточувствительностью (кратность фотоотклика 6.2×10^4) и характеризующиеся предельно низкой концентрацией ($9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$) носителей заряда (электронов), что представляет интерес для создания материалов для позиционно-чувствительных фотоприемников на основе слоев CdSe. Установлено, что спектры катодолюминесценции при 78 К слоев селенида кадмия, выращенных при 853 К, характеризуются единственной линией, отвечающей излучательной аннигиляции свободных А-экситонов. В спектрах слоев, выращенных при 833 К, присутствуют линия свободных А-экситонов и линия их первого фононного повторения.

Ключевые слова: квазизамкнутый объем, слои, фоточувствительность, носители заряда, катодолюминесценция, экситоны

DOI: 10.31857/S0002337X21070034

ВВЕДЕНИЕ

Фоточувствительные слои селенида кадмия в последние годы привлекают внимание в связи с созданием новых классов элементов твердотельной оптоэлектроники, в частности, полупроводниковых позиционно-чувствительных фотоприемников (ППЧФ) [1–3].

Представляется перспективным выращивание слоев CdSe для их применения в качестве светоприемной основы ППЧФ. Метод термического испарения в квазизамкнутом объеме (КЗО) позволяет выращивать на слюде ориентированные слои CdSe [4, 5]. Выбор слюды мусковит в качестве подложки определялся хорошей изученностью при выращивании слоев CdSe [5], а также возможностью получения слоев на большой площади поверхности скола слюды с целью практического использования в технике [5]. Температура выращивания слоев выбиралась так, чтобы минимальными были температуры испарения (640–660°C): высокие температуры испарения приводят к загрязнению растущих слоев. Кроме того, мы стремились выращивать слои CdSe, обладающие высокой фоточувстви-

тельностью и низкой концентрацией носителей заряда, пригодные для использования в качестве материалов для ППЧФ, при этом такие слои должны были обладать экситонной люминесценцией.

Целью настоящей работы явилось выращивание слоев CdSe на слюде мусковит в КЗО, определение их электрофизических характеристик и исследование спектров экситонной катодолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез селенида кадмия проводили двухзонным методом в вакуумированных ($p = 10^{-4}$ Па) кварцевых ампулах. Для синтеза использовали кадмий марки Кд-000 и селен марки ОСЧ-22-4, предварительно очищенные перегонкой в вакууме.

Кристаллы исходного селенида кадмия были приведены к составу, отвечающему минимальному давлению p_{\min} , сублимацией в динамическом вакууме. Зона конденсации легколетучих селена и кадмия была в хвостовой фракции, происходила очистка от избыточных кадмия, селена, а также от других легколетучих примесей. При этом про-

исходит очистка CdSe и от труднолетучих примесей, таких как Fe, Co, Ni и др. (М). Соединения MSe не летучи, при нагревании они не испаряются, а разлагаются с выделением $Se_{пар}$ и $M_{тв}$; труднолетучие примеси накапливаются в остатке.

Слои CdSe выращивали методом термического испарения в КЗО на стандартной установке УВН-МР-2 в вакууме ($p \leq 10^{-4}$ Па) при температурах испарителя $T_{и} = 933$ и 913 К. Слои выращивали на свежих сколах с ориентацией (001) слюды мусковита при температурах 703 – 853 К. В работе использовалась слюда (мусковит), устойчивая при нагревании до 863 К (в соответствии с примененными техническими характеристиками). Предварительно мы установили, что эти образцы мусковита не разлагаются при нагревании в вакууме при температуре 855 ± 0.5 К в течение 25 мин (время выращивания слоев). При выращивании слоев температуры испарения составляли 913 и 933 К. Контроль, стабилизацию и управление температурными режимами выращивания слоев в КЗО проводили с помощью разработанной нами установки [6]. Точность установления температурного режима составляла ± 0.5 К. Оптимальное время роста слоев составляло 20 – 25 мин. Следует отметить, что и при росте слоев CdSe происходила очистка как от легколетучих, так и от труднолетучих примесей.

Микрофотографии поверхности слоев получали с помощью микроскопа МИИ-4 [7].

Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра Линника.

Фазовый состав и состояние поверхности слоев исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_{α}); при обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW}. Во избежание регистрации дифракционных линий от подложки слой CdSe предварительно отделяли от слюды, без их разрушения. Для получения данных о фазовом составе проводили РФА порошков, полученных растиранием выращенных слоев CdSe.

Для определения удельного электросопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда слоев CdSe использовали видоизмененный четырехзондовый метод Ван-дер-Пау [8]. Концентрацию, подвижность и знак носителей заряда в слоях CdSe определяли на основании измерений коэффициента Холла. Холловское напряжение образцов измеряли при температуре 300 К и индукции магнитного поля 0.96 Тл. О типе проводимости судили по знаку холловского напряжения.

Погрешности в измерении удельного электросопротивления, коэффициента Холла при рабочем токе 1 мкА составляли не более 10% . При этом точность измерения величины тока, проходящего через полупроводниковый слой, составляла ± 0.1 мкА. Точность измерения напряжения

на центральных зонах измерительной головки находилась в пределах ± 1 мкВ.

При измерении кратности фотоотклика источником излучения служила фотометрированная вольфрамовая лампа накаливания мощностью 400 Вт.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) снимали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращивание слоев CdSe. Все выращенные слои селенида кадмия имели структуру вюртцита (стабильная модификация CdSe). Площадь поверхности слоев CdSe составляла ~ 3 см². Толщина текстурированных слоев была в пределах 6 – 50 мкм.

Для анализа результатов использовали параметр $\gamma = (T_{и} - T_{п})/T_{и}$ ($T_{и}$ – температура испарения, $T_{п}$ – температура подложки) (рис. 1).

На поверхности слоев селенида кадмия, выращенных при 743 К (температура испарения 913 К), наблюдались шестиугольные зерна с линейными размерами 180 мкм (рис. 2); эти слои тек-

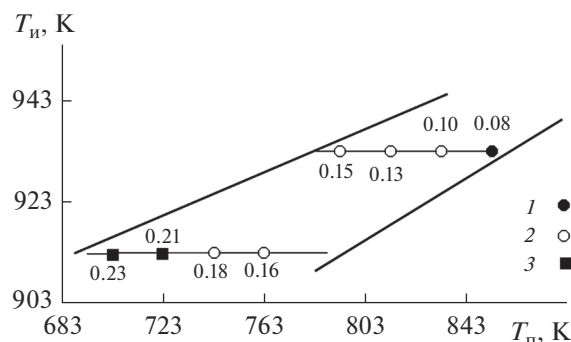


Рис. 1. Области роста слоев с единственной текстурой (0001) (1), слоев с двумя текстурами (2) и поликристаллических (3) слоев CdSe на слюде; цифры – значения коэффициента γ .

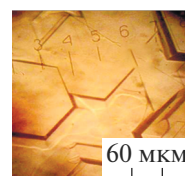


Рис. 2. Микрофотография поверхности слоев CdSe, выращенных на слюде при температурах подложки $T_{п} = 763$ К и испарителя $T_{и} = 913$ К.

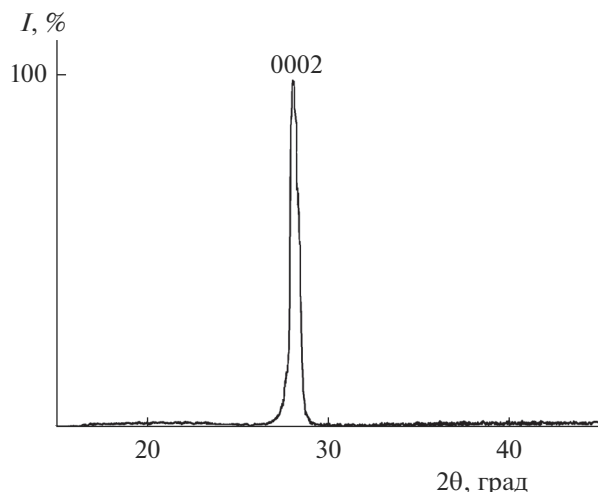


Рис. 3. Дифрактограмма слоев CdSe, выращенных на слюде при $T_{\text{п}} = 853$ К и $T_{\text{и}} = 933$ К.

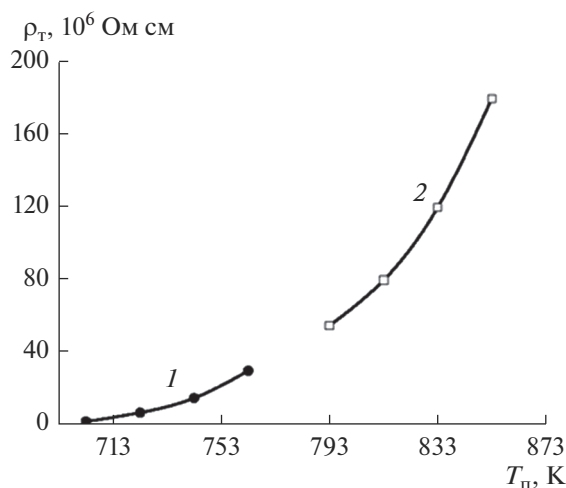


Рис. 4. Зависимости удельного темного электросопротивления ρ_{T} (при 300 К) слоев CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 (1), 933 К (2).

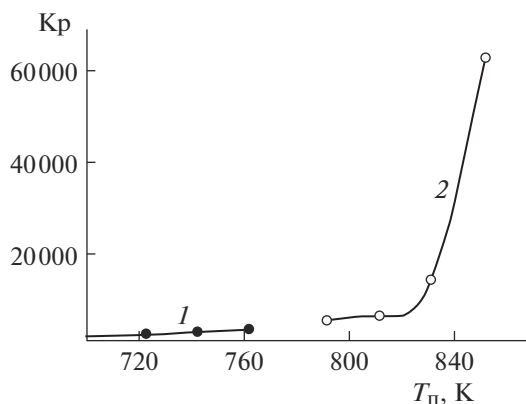


Рис. 5. Зависимости кратности фотоотклика слоев CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 (1), 933 К (2).

стированы – на дифрактограмме образца имелись только линии $10\bar{1}3$, $10\bar{1}5$.

Дальнейшее увеличение температуры подложки в пределах 793–833 К при температуре испарения 933 К приводит к увеличению размеров шестиугольников до 400 мкм. При повышении температуры подложки до 853 К ($T_{\text{и}} = 933$ К) и уменьшении γ до 0.08 размеры шестиугольников достигали 600 мкм; выращенные слои имели единственную текстуру (0001): на дифрактограмме слоев наблюдалась единственная линия 0002 (рис. 3).

Слои, выращенные при $T_{\text{и}} = 933$ К и $T_{\text{п}} = 833$ К ($\gamma = 0.10$), были текстурированными с преобладанием текстуры ($10\bar{1}3$) при незначительном количестве текстуры ($10\bar{1}5$).

При температуре испарения 913 К в случае $\gamma = 0.16$ и 0.18 вырастили слои с наложением двух текстур, а при $\gamma = 0.21$ –0.23 – поликристаллические слои селенида кадмия.

Электрофизические характеристики слоев CdSe и их зависимость от температур подложки и испарителя. Все выращенные слои CdSe были *n*-типа проводимости. Темновое удельное электросопротивление ρ_{T} слоев CdSe/слюда, выращенных при температуре испарения 933 К, резко увеличивается с повышением температуры подложки (рис. 4, кривая 2).

Слои CdSe обладают высокой чувствительностью к интегральному свету (рис. 5, кривая 2). При 300 К и освещенности 200 лк кратность фотоотклика составила 6.2×10^4 для слоев, выращенных при температуре подложки 853 К и температуре испарения 933 К.

На рис. 6 приведены зависимости концентрации носителей заряда (электронов) (кривые 1) и подвижности носителей заряда (кривые 2) слоев CdSe от температуры подложки. При высокотемпературном режиме роста ($T_{\text{и}} = 933$ К, $T_{\text{п}} = 853$ К) кон-

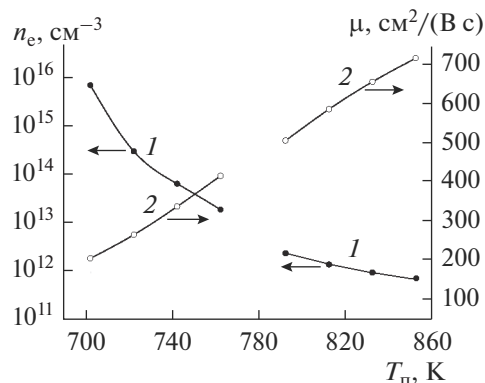


Рис. 6. Зависимости концентрации электронов (1) и подвижности электронов (2) в слоях CdSe от температуры подложки при температурах испарения 913 К ($T_{\text{и}} = 700$ –770 К) и 933 К ($T_{\text{п}} = 790$ –853 К).

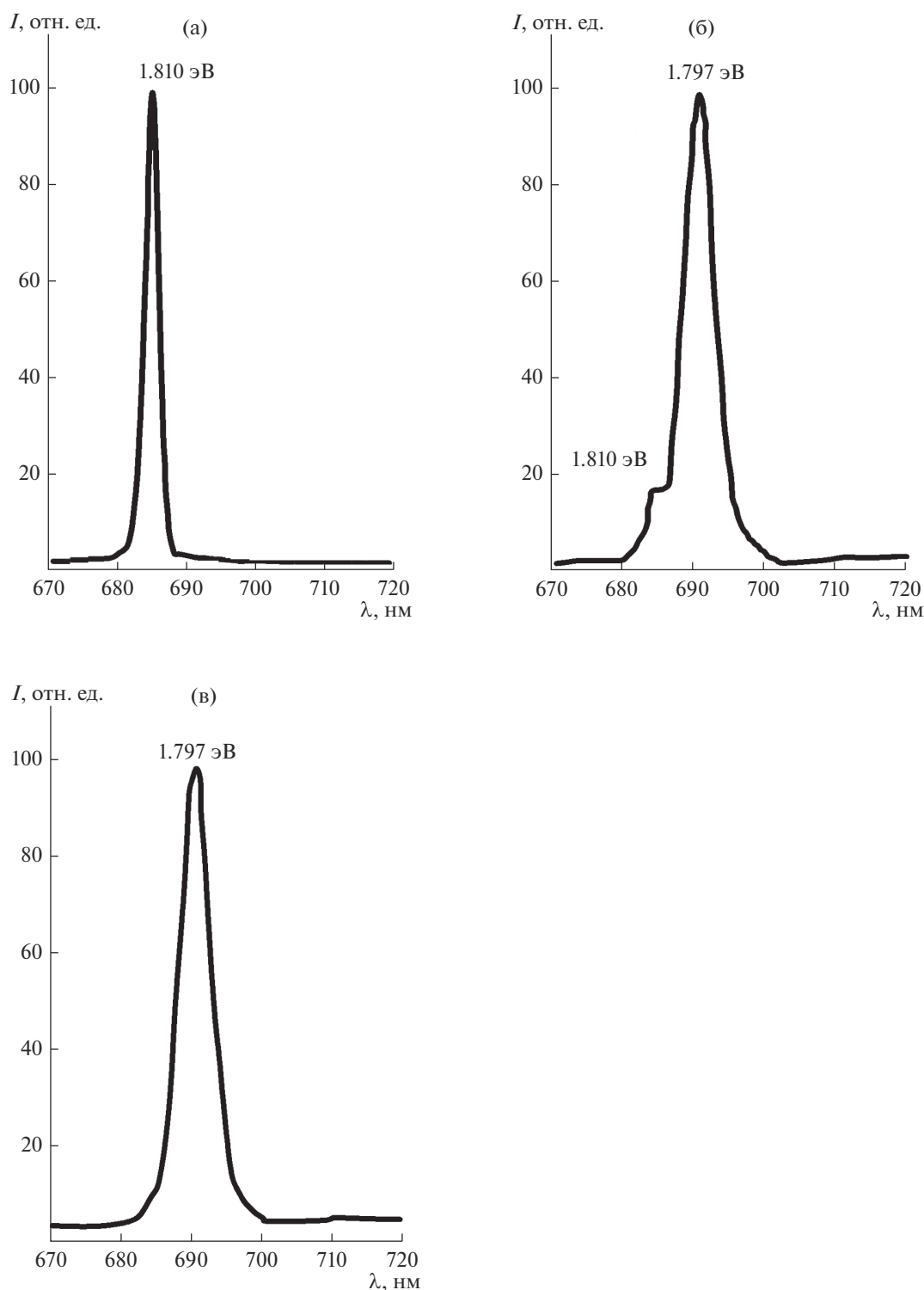


Рис. 7. Спектры экситонной люминесценции (78 К) слоев CdSe с единственной текстурой (0001) (а) и слоев с двумя текстурами, выращенных при температуре испарения 933 К и температурах подложки 833 (б) и 813 К (в).

центрация носителей заряда составила $9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такие предельно низкие значения концентрации носителей заряда свидетельствуют о высокой чистоте слоев CdSe, достигаемой при очистке от неконтролируемых примесей в процессе выращива-

ния слоев, а также о приближении состава слоев к стехиометрическому.

Спектры экситонной люминесценции выращенных слоев CdSe. Экситонная люминесценция проявлялась при энергиях 1.810–1.797 эВ. В спек-

тре КЛ (78 К) слоев CdSe, выращенных при $T_n = 933$ К, $T_p = 853$ К ($\gamma = 0.08$), присутствует только одна линия (при записи спектров в области длин волн от 670 до 1250 нм) – линия свободного A -экситона (рис. 7а). Присутствие в спектре КЛ единственной линии, отвечающей аннигиляции свободного A -экситона, свидетельствует о высокой чистоте слоев, при этом состав слоев CdSe близок к стехиометрическому.

Линия X_A ($E_A = 1.810$ эВ) относится к люминесценции, вызванной бесфононной аннигиляцией свободного A -экситона в основном состоянии с главным квантовым числом n , равным 1 [9]. Линия X_A имела характерную полуширину 0.012 эВ, а рассчитанная энергия связи E_x свободного A -экситона в основном состоянии равнялась 0.016 эВ, что соответствует данным [9]. Селенид кадмия является прямозонным полупроводником, в этом случае ширина запрещенной зоны E_g рассчитывается по формуле $E_A = E_g - E_x$ [9] ($E_A = 1.810$ эВ). При 78 К для слоев селенида кадмия $E_g = 1.826$ эВ.

В спектрах других текстурированных слоев селенида кадмия, выращенных при температуре испарения 933 К, также проявляется экситонная люминесценция. Так, наблюдается линия свободного A -экситона 1.810 эВ с небольшой интенсивностью для текстурированных слоев, выращенных при температуре подложки 833 К ($T_n = 933$, $\gamma = 0.10$) (рис. 7б). Для текстурированных слоев, выращенных при температуре подложки 813 К ($T_n = 933$, $\gamma = 0.13$), в спектре отсутствует линия свободного A -экситона (рис. 7в); при этом в спектрах на рис. 7б, 7в проявляется интенсивная полоса 1.797 эВ. Положение пика полосы 1.797 эВ соответствует первому LO -фононному повторению свободного A -экситона: X_A-1LO [9]. Полоса 1.797 эВ широкая по сравнению с линией свободного экситона (рис. 7а). Дело в том, что на линию X_A-1LO (1.797 эВ) накладывается линия экситона, связанного на донорных центрах – на вакансии селена V_{Se} и межузельном кадмии Cd_i , – это собственные дефекты селенида кадмия. Линия экситона, связанного на донорах, в спектре характеризуется пиком 1.7995 эВ [10]; вероятно, она входит в основную полосу X_A-1LO (1.797 эВ). Таким образом, большая полуширина полосы 1.797 эВ (рис. 7) свидетельствует о существовании линии связанного экситона и о наличии донорных центров (V_{Se} , Cd_i) в кристаллах селенида кадмия, имеющих в текстурированных слоях, выращенных при температуре испарения 933 К и температурах подложки 813 и 833 К.

Для слоев селенида кадмия, выращенных при температуре испарения 913 К, экситонная люминесценция не проявляется. В спектрах таких слоев имеются полосы в области $1.67-1.72$ эВ, типичные для спектров нелегированного поликристаллического порошкообразного селенида кадмия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического испарения в КЗО выращены на слюде мусковит текстурированные слои CdSe.

Установлено, что спектры КЛ при 78 К слоев селенида кадмия, выращенных на слюде при температурах испарения 933 К и подложки 853 К, характеризуются единственной линией, отвечающей излучательной аннигиляции свободных A -экситонов. Слои, выращенные при 833 К, характеризуются линиями свободных A -экситонов и их первым фононным повторением.

Показано, что слои CdSe, выращенные при температуре подложки 853 К (температура испарения 933 К), обладают высокой фоточувствительностью (кратность фотоотклика 6.2×10^4) и предельно низкой концентрацией носителей заряда 9×10^{11} см⁻³, что представляет интерес для создания на их основе материалов для ППЧФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование характеристик позиционно-чувствительных фотоприемников на основе эпитаксиальных слоев n -CdSe/слюда // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 5. С. 689–694.
2. Чукиита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Цифровой двухкоординатный позиционно-чувствительный фотоприемник на основе эпитаксиальных слоев CdSe/слюда // Вестн. Приднестровского государственного университета. Сер.: Физ.-мат. науки. 2019. № 3(63). С. 19–24.
3. Чукиита В.И., Сенокосов Э.А., Фещенко В.С. Стенд для исследования позиционно-чувствительного фотоприемника // Российский технологический журн. 2019. Т. 7. № 3. С. 69–76.
4. Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г. и др. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов.радио, 1975. 161 с.
5. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. Ленинград: ЛГУ, 1978. 311 с.
6. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Жданов А.А. Управление технологией выращивания в квазизамкнутом объеме кристаллически-совершенных полупроводниковых слоев // Вестн. Приднестровского государственного университета. Сер.: Физ.-мат. науки. 2018. № 3(60). С. 16–19.
7. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.
8. Кучис Е.В. Гальвано-магнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
9. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Киев: Наук. думка, 1987. 607 с.
10. Arora V.M., Dale Compton W. Luminescence from Impurities and Radiation Defects in CdSe and CdS // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 11. P. 4499–4507.