

SENSOR MATERIALS

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

УДК.621.315.592; 535.37

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ZnMgSe

М. М. Сльотов⁺, О. М. Сльотов⁺⁺, А. Г. Шахматова, К. С. Ульяницький

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221

⁺MSlyotov@mail.ru, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ZnMgSe

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, А. Г. Шахматова, К. С. Ульяницький

Анотація. Досліджено вплив дифузії Mg на фотоелектричні і люмінесцентні властивості $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Встановлено, що легуюча речовина проявляє властивості ізовалентної домішки. Вона зумовлює інверсію типу електропровідності і отримання $p-n$ -переходів з високою fotocутливістю. Леговані Mg дифузійні шари характеризуються інтенсивною люмінесценцією у крайовій області з квантовою ефективністю 15-18 %.

Ключові слова: ізовалентна домішка, оптичне відбивання, fotocутливість, люмінесценція

SENSORS ON THE BASE OF ZnMgSe

М. М. Slyotov, A. M. Slyotov, A. G. Shahmatova, K. S. Ulyanitskiy

Abstract. Effect of Mg diffusion on photoelectrical and luminescence properties of $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ have been investigated. It was found that doping substance exhibits the properties of isovalent impurities. It causes an inversion of conductivity type and obtaining of $p-n$ -junctions with high photosensitivity. Mg doped diffusion layers are characterized by intense luminescence in the edge range with quantum efficiency of 15-18 %.

Keywords: isovalent impurity, optical reflection, photosensitivity, luminescence

СЕНСОРИ НА ОСНОВЕ ZnMgSe

М. М. Слёттов, А. М. Слёттов, А. Г. Шахматова, К. С. Ульяницкий

Аннотация. Исследовано влияние диффузии Mg на фотоэлектрические и люминесцентные свойства $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Установлено, что легирующее вещество проявляет свойство изовалентной примеси. Она обуславливает инверсию типа электропроводимости и получение $p-n$ -переходов с высокой фоточувствительностью. Легированные Mg диффузионные слои характеризуются интенсивной люминесценцией в краевой области с квантовой эффективностью 15-18 %.

Ключевые слова: изовалентная примесь, оптическое отражение, фоточувствительность, люминесценция

Однією з важливих проблем сучасного приладобудування є отримання фотосенсорів на короткохвильову область, яка охоплює малоопановані синьо-фіолетовий та ультрафіолетовий (УФ) оптичні діапазони. Одним з базових матеріалів, що відповідає вказаному інтервалу може бути селенід цинку з шириною забороненої зони $E_g = 2,7$ eВ при 300 К. До того ж, його прямозонність дозволяє отримувати генераційно-рекомбінаційні процеси з високою ефективністю у крайовій області. За таких обставин постає важливим вивчення можливості використання твердих розчинів на його основі, варіація вмісту компонентів у яких дозволила б істотно змінювати величину E_g . Одним з них може бути $Zn_{1-x}Mg_xSe$, зміна величини E_g якого охоплює зазначений короткохвильовий діапазон. Актуальним питанням для них постає забезпечення (як і у випадку ZnSe) високої фоточутливості у крайовій області. Як показано [1, 2], істотне підвищення ефективності генерації електронно-діркових пар у вказаній області можливо отримати при легуванні изовалентними домішками (ІВД). Воно може проводитися класичним методом дифузії на відміну від складних епітаксійних технологій для III-V матеріалів. Тому важливим постає вивчення можливості виготовлення фотосенсорів на основі ZnMgSe, легованого изовалентною домішкою.

Досліджено вплив изовалентної домішки (ІВД) Mg на властивості твердих розчинів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Базові кристали отримувались методом Бріджмена. З них вирізалися підкладки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм і проводилася їх механічна та хімічна обробка. Легування здій-

снювалося методом дифузії у насиченій парі магнію у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах. Досліджувалися електрофізичні, фотоелектричні, оптичні та люмінесцентні властивості базового і легованого ІВД Mg матеріалу. Оптичні процеси вивчалися на універсальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням λ -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 ($\hbar\omega \sim 3,68$ eВ). Оптичний сигнал реєструвався системою синхронного детектування, яка також дозволяла на частоті модуляції Ω вимірювати диференціальні спектри першої похідної вихідного спектра [4]. Вольт-амперні і фотоелектричні характеристики досліджувались за класичними методиками [5].

Изовалентний характер легуючої домішки Mg зумовлює інверсію типу електропроводності. Базовий матеріал характеризується n -типом провідності з питомим опором $\rho \sim 10^4$ Ом·см. Внаслідок легування на поверхні базової речовини $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ утворюється дифузійний шар p -типу з $\rho \sim 10^2$ Ом·см. Інверсія типу провідності підтверджується дослідженнями методом термозонда. Додатковим підтвердженням інверсії типу провідності є те, що мідні контакти до легованого Mg шару хімічно осаджені за відомою методикою проявляють лінійний характер вольт-амперної характеристики і симетричність прямої та

оберненої віток у широкому інтервалі значень напруги та струмів.

Зазначимо, що встановлені режими легування ізовалентною домішкою дозволяють отримати інверсію типу електропровідності без зміни оптичних властивостей матеріалу. Оскільки при легуванні змінювалися властивості поверхневого дифузійного шару, то досліджувалися оптичне відбивання R'_ω . При цьому використовувався метод λ -модуляції [3]. За отриманими диференціальними спектрами R'_ω вихідного і легованого матеріалів встановлено, що значення ширини забороненої зони не змінюється внаслідок легування ІВД магнію і становить 2,78 еВ, рис. 1. До того ж, легування не впливає на енергетичну структуру $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. За результатами досліджень R'_ω в області енергій фотонів $\hbar\omega \approx 3,21$ еВ спостерігається особливість, рис. 1. Вона може бути пояснена оптичними переходами за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спіно-орбітальної взаємодії. Її величина становить $\Delta_{so} \sim 0,43$ еВ. Отримані значення Δ_{so} і E_g , добре узгоджуються з відомими літературними даними [6], що свідчить про оптимальність режимів легування магнієм і відсутність їх впливу на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ з кубічною структурою.

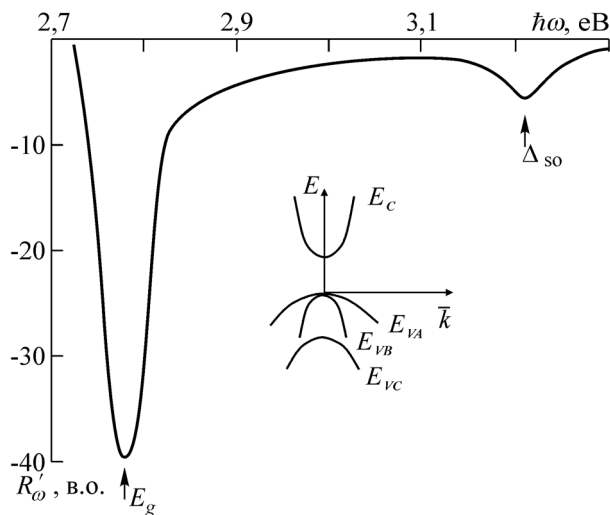


Рис. 1. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання дифузійних шарів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$. На вставці – енергетична структура у центрі зони Брілюена. $T = 300$ К.

Отриманий дифузійний шар p -типу формує p - n -перехід. Його властивості характеризуються класичною статич-

ною вольт-амперною характеристикою для p - n -переходів, рис. 2. Коефіцієнт випрямлення таких структур становить не менше 10^3 при $U = 1,5$ В. Необхідно відмітити, що при достатньо великій оберненій напрузі величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не умовами живлення структури. Для отриманих сенсорів на основі p - n -структур, сформованих на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ внаслідок легування ІВД Mg, характерним є висока фоточутливість у короткохвильовій області $\hbar\omega = 2,6 - 4,0$ еВ. Максимум спектрального розподілу фоточутливості $\hbar\omega_m = 2,786$ еВ припадає на крайову область енергій фотонів, рис. 3. Це вказує на характерну для ізовалентної домішки домінуючу роль глибоких рівнів, зокрема ІВД магнію.

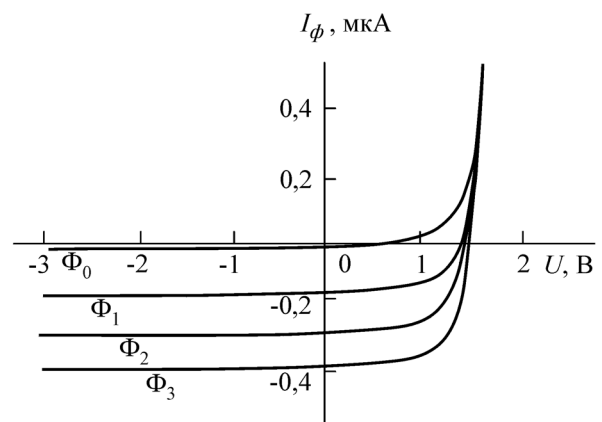


Рис. 2. Залежність оберненого фотоструму p - n -переходу на основі $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$ від інтенсивності опромінення при $\Phi_3 > \Phi_2 > \Phi_1$.

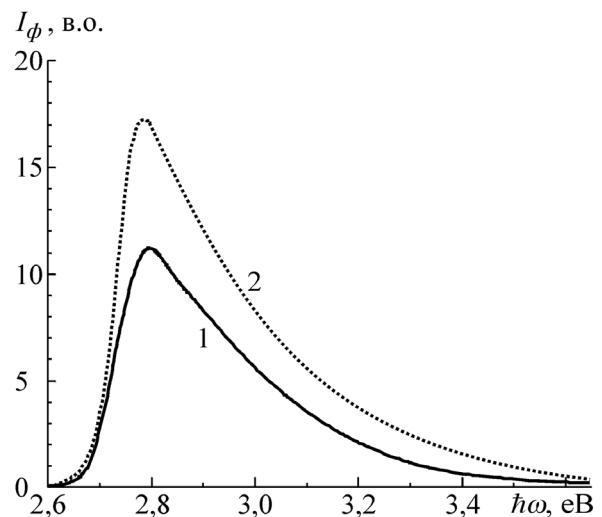


Рис. 3. Залежність фотоструму I_ϕ p - n -переходу на основі $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$ від енергії фотонів $\hbar\omega$ при різних інтенсивностях опромінення – 1 (Φ_1) та 2 (Φ_2) при $\Phi_2 > \Phi_1$.

Встановлені режими дифузії ІВД Mg у досліджуваному $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ також забезпечують формування інтенсивної фотолюмінесценції з $\hbar\omega_m = 2,72$ еВ у крайовій області, рис. 4. Дослідження диференціальних спектрів N'_ω за методом λ -модуляції дозволили встановити, що випромінювання формується двома основними смугами. Вони спостерігаються у короткохвильовій спектральній області та умовно поділяються значенням ширини забороненої зони. Для випромінювання в області $\hbar\omega \geq E_g$ характерним є незалежність максимуму випромінювання від енергії збудження L і аналогічність його залежності від температури відповідно до зміни ширини забороненої зони матеріалу. У цілому спектр описується відомим аналітичним виразом для зон-зонної рекомбінації [7]

$$N_\omega \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right). \quad (1)$$

Це свідчить про те, що випромінювання в цій області формуються внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду.

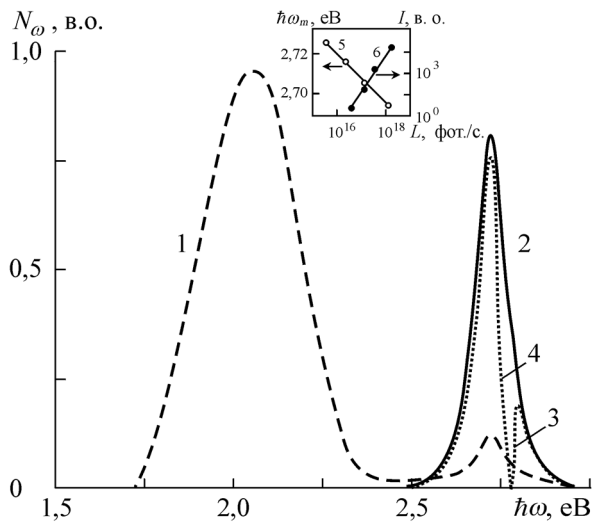


Рис. 4. Спектр фотолюмінесценції базового твердого розчину $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ (1) і легovanого Mg (2), а також складові смуги міжзонного випромінювання (3) і анігіляції зв'язаних екситонів (4). На вставці – залежність положення максимуму (5) та інтенсивності (6) від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

Домінуюча смуга з $\hbar\omega_m = 2,72$ еВ спостерігається в області $\hbar\omega < E_g^m$. Для неї характерні наступні основні властивості: 1) зсув максимуму $\hbar\omega_m$ в область менших енергій фотонів при збільшенні рівня фотозбудження L ; 2) степенева залежність інтенсивності $I \sim L^{1,5}$. Це вказує на анігіляцію екситонів [8], локалізованих на ІВД Mg. Відмітимо, що квантова ефективність випромінювання легованих ІВД Mg дифузійних шарів становить $\eta \sim 15-18$ %.

Зазначимо, що розглянуте випромінювання у крайовій області набагато інтенсивніше за інтенсивність ФЛ у випадку нелегованого вихідного матеріалу $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Для нього домінуючим є випромінювання з максимумом $\hbar\omega_m = 2,05$ еВ. Воно характеризується значною півшириною $\hbar\omega_{1/2} = 0,3$ еВ і зсувом максимуму $\hbar\omega_m$ в область більших енергій при збільшенні рівня збудження L . Це свідчить про донорно-акцепторну природу домінуючого випромінювання [7]. Зважаючи на відсутність домішок у вихідному матеріалі можна припустити, що такі комплексні центри формуються енергетичними станами, утвореними власними точковими дефектами кристалічної ґратки. За аналогією з базовим матеріалом ZnSe, у якому таке випромінювання формується на асоціатах $(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet)$, у випадку $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ воно буде визначатися оптичними переходами за участю комплексів, утворених зарядженими вакансіями в катіонній та аніонній підґратці.

Наведені результати проведених досліджень вказують на істотне покращення властивостей базового твердого розчину $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ внаслідок легування магнієм методом дифузії. Оскільки при ній важливу роль відіграє температура, то проводилися відповідні дослідження її впливу на властивості. Встановлено, що температурний відпал базового матеріалу при відсутності легуючої домішки Mg не викликає інверсію типу провідності та істотне розгорання крайового випромінювання. До того ж, легуючий матеріал Mg є одним з компонентів базової сполуки, а його дифузія в отриманий з розплаву вихідний матеріал дозволяє істотно покращити властивості $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Це є важливою передумовою отримання і подальшого практичного використання фотосенсорів на основі твердих розчинів, легованих компонентом магнію в якості ізовалентної домішки.

До того ж, дотримання відповідних технологічних режимів дозволяє отримувати на певній глибині p - n -переходи з високою фоточутливістю, яка дозволяє детектувати люмінесцентне випромінювання поверхневих шарів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Проте це є предметом окремих самостійних досліджень по виготовленню оптоелектронних приладів.

Таким чином, дифузія магнію у твердому розчині $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ дозволяє отримувати поверхневі шари p -типу провідності. Вони формують з базовим матеріалом електронної провідності p - n -перехід. Такого типу структури характеризуються високою фоточутливістю. Це визначається ізовалентним характером легуючої домішки, яка дозволяє також отримати високоефективну люмінесценцію з квантовим виходом $\eta \sim 15-18\%$. Отримання досконалого матеріалу і формування p - n -переходів дозволяє виготовляти фотосенсори на короткохвильову область з максимумом спектрального розподілу фоточутливості на $\hbar\omega_m = 2,786$ еВ.

Список використаної літератури

1. Махний В.П., Слётон М.М., Демич Н.В., Слётон А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // Междунар. науч. конф. – Минск. – 2005. – 1. – С. 385-387.
2. М.М. Слётон, В.В. Косоловский, А.М. Слётон, К.С. Ульяницкий Сенсоры с изовалентными при-

месями // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2011. – Т. 2 (8), №2. – С. 76-80.

3. Makhniy V. P., Slyotov M. M., Stets E. V., Tkachenko I. V., Gorley V. V., Horley P. P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films. – 2004. – 450. – P. 222-225.
4. Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках // Труды ФИАН. – 1985. – 163. – С. 39-100.
5. Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. – К.: Вища школа. – 1988. – 232 с.
6. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 608 с.
7. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1975. – 464 с.
8. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence. – 1970. – 1-2. – P. 514-527.

Стаття надійшла до редакції 31.10.2014 р.