

PACS 66.30.JT, 68.35.FX, 78.55.ET
УДК 621.315, 592; 535.37

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШИРОКОЗОННЫХ II-VI
СОЕДИНЕНИЙ В КОРОТКОВОЛНОВОЙ СЕНСОРИКЕ
(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)**

*В. П. Махний, Л. И. Архилюк, В. И. Гривул, В. В. Мельник,
М. М. Слетов, Б. М. Собищанский, И. В. Ткаченко*

Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича
58012, Черновцы, ул.Коцюбинского 2, Украина
e-mail: — vasgryvul@rambler.ru

Аннотация

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШИРОКОЗОННЫХ II-VI СОЕДИНЕНИЙ
В КОРОТКОВОЛНОВОЙ СЕНСОРИКЕ**

*В. П. Махний, Л. И. Архилюк, В. И. Гривул, В. В. Мельник,
М. М. Слетов, Б. М. Собищанский, И. В. Ткаченко*

Обсуждаются оптоэлектронные свойства и возможности практического применения в сенсорах диффузионных слоев, полученных равновесным отжигом монокристаллических подложек халькогенидов кадмия и цинка в парах элементов I-VI групп таблицы Менделеева.

Ключевые слова: сенсор, выпрямляющий барьер, дефект, легирующая примесь, люминесценция, проводимость.

Анотація

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ШИРОКОЗОННИХ II-VI СПОЛУК
В КОРОТКОХВИЛЬОВІЙ СЕНСОРИЦІ.**

*В. П. Махний, Л. І. Архилюк, В. І. Гривул, В. В. Мельник,
М. М. Слетов, Б. М. Собищанський, І. В. Ткаченко*

Обговорюються оптоелектронні властивості і можливості практичного використання в сенсорах дифузійних шарів, які були отримані рівноважним відпалом монокристалічних підкладінок халькогенідів кадмію і цинку в парах елементів I-VI груп таблиці Менделєєва.

Ключові слова: сенсор, випрямляючий бар'єр, дефект, легуюча домішка, люмінесценція, провідність.

Summary

PROSPECTS OF USING THE WIDE BANDGAP II-VI COMPOUNDS
OF IN SHORT-WAVE SENSORS

*V. P. Makhny, L. I. Arhilyuk, V. I. Gryvul, V. V. Mel'nyk,
M. M. Slyotov, B. M. Sobistchanskiy, I. V. Tkachenko.*

Optoelectronic properties and possibilities of practical application in sensors of diffusive layers, obtained by the equilibrium annealing of monocrystalline substrates of cadmium and zinc chalcogenides in the vapours of elements of the I-VI groups of Mendeleev table, are discussed.

Keywords: sensor, rectifying barrier, defect, dopant, luminescence, conductivity.

В последние годы значительно возрос интерес к коротковолновой фотоэлектронике (ультрафиолетовое и X — излучение) в связи с требованиями экологии, медицины, биотехнологии и других областей науки, техники и народного хозяйства [1,2]. Элементарной базой данного направления являются полупроводниковые сенсоры, главным образом, с выпрямляющим барьером различного типа — контакты металл-полупроводник, р-п-гомо- и гетеропереходы, МДП — структуры. При этом они должны допускать эксплуатацию в условиях повышенных уровней радиации, высоких температур, мощного лазерного излучения и т.п. Один из путей решения этих проблем — замена коммерчески доступных полупроводников (Ge, Si, III-V соединений) более широкозонными, в частности, халькогенидами кадмия и цинка.

Ограниченное использование данных материалов для создания барьерных сенсоров обусловлено несколькими причинами. Во-первых, эффекты самокомпенсации затрудняют управление типом и величиной проводимости, а в конечном итоге и создание р-п-гомоперехода [3]. Во-вторых, большое несоответствие постоянных решеток и коэффициентов термического расширения — главные препятствия для получения совершенных гетеропереходов традиционными методами [4]. И наконец, высокая плотность поверхностных состояний приводит к снижению чувствительности фотосенсоров в коротковолновой области спектра. В работе обсуждаются способы устранения указанных выше недостатков путем использования равновесного отжига кристаллов в парах соответствующих легирующих элементов.

Обратим внимание на то, что объемные монокристаллы широкозонных II-VI соединений наиболее часто получают методом Бриджме-

на-Стокбаргера из расплава под давлением инертного газа [5]. В ряде случаев в процессе роста они могут также легироваться примесями различного типа. Между тем, такие образцы в большинстве случаев не пригодны для создания сенсоров, а требуют проведения дополнительных технологических операций. Последние необходимы для получения желаемых параметров всего кристалла либо тонких слоев — типа и величины проводимости, излучения в желаемой спектральной области, временной и температурной стабильности и др. Для выбора оптимального пути решения этих задач проведем анализ известных технологий управления составом точечных дефектов в широкозонных II-VI соединениях, определяющих их структурно-чувствительные свойства.

Широко распространенный метод равновесного отжига кристаллов II-VI соединений в расплаве определенного состава применяют обычно для повышения электропроводности. К сожалению, этот способ требует использования образцов большого объема вследствие их частичного растворения. Он совершенно неприемлем для получения тонких слоев желаемой топологии с поверхностью хорошего качества, которые обычно являются активными областями большинства полупроводниковых сенсоров. Отметим также, что отжигом в расплаве очень сложно инвертировать тип проводимости (за исключением CdTe) халькогенидов кадмия и цинка. Использование же для этих целей неравновесных методов легирования, например, ионной имплантации, предполагает наличие достаточно сложной и дорогостоящей аппаратуры [6]. Кроме того, данный способ позволяет создавать только слои небольшой толщины, а также требует дополнительных отжигов для ликвидации радиационных дефектов.

Ограниченное применение известных эпитаксиальных способов для получения легированных слоев II-VI соединений определяется в первую очередь наиболее характерными недостатками каждого из них. Для молекулярно-лучевой эпитаксии таковым является чрезвычайно высокая стоимость, для МОС-гидридной технологии — использование высокотоксичных и агрессивных газовых сред, а для жидкостной — слабая растворимость II-VI соединений в низкотемпературных металлах [7,8]. Кроме того, все эпитаксиальные методы требуют подложек с определенной кристаллографической ориентацией и качественно подготовленной поверхностью. И наконец, отметим, что все перечисленные способы характеризуются относительно узким температурным интервалом синтеза качественных слоев.

Указанные недостатки в принципе устраняемы при диффузии примесных атомов из паровой фазы, что широко используется для

легирования элементарных полупроводников и III-V соединений [9]. Ограниченное применение данного метода для широкозонных II-VI соединений связано с наличием так называемых критических температур T_{cr} , выше которых резко усиливаются процессы самокомпенсации. Так, в частности, для сульфоселенидов кадмия и цинка расчетные значения критических температур составляют $T_{cr}^n \approx 1200-1500$ К и $T_{cr}^p \approx (0,3-0,5)T_{cr}^n$ [3]. В связи с этим, для устранения эффектов самокомпенсации процессы термообработки необходимо проводить при более низких температурах T_a , т.е. $T_a < T_{cr}^{n,p}$. Тем не менее наши исследования доказали возможность получения слоев с дырочной проводимостью путем равновесного отжига кристаллов сульфоселенидов цинка в парах элементов I, II, III, V и VI групп таблицы Менделеева при $T_a > T_{cr}^p$ [10-13]. Это иллюстрируется данными табл.1 на примере селенида цинка.

Таблица 1

Параметры диффузионных слоев p-ZnSe при 300 К.

диффузант	Li	Na	K	As	Sb	Bi	Mg	In	Te
термоэдс, мкВ/К	32	37	55	40	20	50	42	35	30
$\hbar\omega_m$, эВ	2,58	2,57	2,55	2,58	2,58	2,58	2,68	1,95	2,4

Обратим внимание также на то, что в зависимости от технологических условий элементы II и VI групп в халькогенидах кадмия и цинка могут выступать в роли изовалентной примеси (ИВП) или образовывать слои нового химического соединения, т.е. гетерослои. В последних роль ИВП играют остаточные (не полностью замещенные) атомы базового кристалла. Отметим, что изовалентная примесь приводит к локальной деформации решетки образовавшегося слоя и генерации дополнительных собственных точечных дефектов определенного типа [14]. Это в свою очередь вызывает значительное повышение температурной и радиационной стойкости физико-технических параметров материала [5,14]. Наличие твердых

растворов между подложкой и гетерослоем устраняет рассогласование кристаллических и термических параметров гетеропара, а в конечном итоге получать границу раздела с низкой концентрацией дефектов. Кроме того, использование рассмотренного метода позволило создать стабильные во времени гетерослои II-VI соединений с кубической (β) и гексагональной (α) модификациями, которые невозможно получить в виде объемных кристаллов, табл.2. Отметим также, что в этих слоях при комнатных температурах наблюдается эффективная краевая люминесценция, которая носит межзонный или экситонный характер [15], что свидетельствует о высоком совершенстве полученных гетерослоев.

Таблица 2

Параметры гетерослоев “нестабильных” модификаций халькогенидов кадмия и цинка при 300 К.

подложка	гетерослой	тип проводимости	$\hbar\omega_m$, эВ	эффективность, %
α -CdS	α -CdTe	p	1,5	20
β -ZnSe	β -CdSe	n	2,0	30
α -CdS	α -ZnSe	p	2,86	70

Чрезвычайно интересные результаты получены нами при легировании II-VI соединений амфотерными примесями IV группы, в частности, оловом. Как показывают данные табл.3 диффузионные слои ZnSe:Sn обладают не только высокой электронной проводимостью, но и эффективной голубой люминесценцией при 300 К [16]. В образцах $Cd_{1-x}Zn_xTe:Sn$ ($x \leq 0,1$) достигнута аномально низкая проводимость в области комнатных температур при сохранении высокой временной и температурной стабильности параметров материала [17]. Обратим внимание на отсутствие люминесцентного излучения слоев $Cd_{1-x}Zn_xTe$ не только в области комнатных температур, но и при 77 К.

Ситуацию не спасает также технология обработки кристаллов, приводящая к существенному уменьшению скорости поверхностной рекомбинации и увеличению эффективности люминесценции [18]. Отмеченные факты свидетельствуют о больших временах жизни неравновесных носителей заряда, что чрезвычайно важно при использовании данного материала в сенсорах ионизирующих излучений. Практически важным представляется также получение диффузионных слоев ZnTe:Sn со сравнительно высокой электронной проводимостью, что является перспективной технологией для создания сенсоров с p-n-переходом на основе теллурида цинка [19].

Таблица 3

Параметры диффузионных слоев II-VI соединений с примесью олова при 300 К.

диффузионный слой	тип проводимости	проводимость, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\hbar\omega_m, \text{эВ}$
$Cd_{1-x}Zn_xTe:Sn$	i	10^{-10}	-
ZnTe:Sn	n	10^{-1}	1,95
ZnSe:Sn	n	1-10	2,68

Таким образом, приведенные в работе результаты указывают на перспективность использования широкозонных II-VI соединений для создания барьерных сенсоров. Применение относительно простого и достаточно гибкого метода диффузии из паровой фазы в сочетании с большим разнообразием легирующих элементов позволяют в широких пределах изменять физико-технические параметры получаемых слоев.

Список литературы

1. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотопреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // ФТП. — 2003. — Т.37, В.9. — С.1025-1055.
2. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. — Київ: Іван Федорів, 2000. — 198с.
3. Физика соединений A^IVB^VI . — М.: Наука, 1986. — 320с.
4. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. — М.: Сов. радио, 1979. — 232с.
5. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^IVB^VI . Получение, свойства, применение. — М.: ИИИТЭХИМ, 1989. — 125с.
6. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. — М.: Мир, 1989. — 582с.
7. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур. // ФТП. — 1998. — Т.32, №1. — С.3-18.
8. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. — М.: Сов. радио, 1975. — 328с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высш. школа, 1984. — 288с.
10. Чабан Ю.Я. Фізичні властивості кристалів селеніду цинку, легованих елементами I та V груп: Дис. канд. фіз. — мат. наук, 01.04.10. — Чернівці, 2000. — 150с.
11. Махний В.П., Мельник В.В., Собищанський Б.М. Оптоэлектронные свойства селенида цинка, легированного индием. //ФТП. — 1992. — Т.26, В.6. — С.1140-1141.
12. Махний В.П., Слетов М.М., Ткаченко І.В. Спосіб отримання селеніду цинку з зеленим світінням. Декл. патент України №66046 А від 15.04.2004.
13. Makhniy V.P., Slyotov O.M. Optical properties of ZnSe:Mg diffusion layers. // Ukr. J. of Phys. Optics. — 2004. — V.5, №4. — P.136-140.
14. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальчинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений A^2B^6 . Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1990. — 135с.
15. Махний В.П., Слетов М.М., Демич Н.В., Слетов А.М. Особенности физических свойств ге-

- терослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений. // Труды межд. научн. конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела". — Том 1. — Минск: Изд. центр БГУ. — 2005. — С.385-387.
16. Махний В.П., Мельник В.В., Сльотов М.М. та ін. Вивчення механізмів дефектоутворення у шарах ZnSe:Sn. — Фізика і хімія твердого тіла. — 2004. — Т.5, №2. — С.263-265.
17. Махний В.П., Демич М.В. Спосіб компенсації провідності кристалів CdZnTe. // Декл. патент України №62650А від 15.12.2003.
18. Махний В.П., Демич М.В., Сльотов М.М. Спосіб обробки кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // Декл. патент України №65010А від 15.03.2004.
19. Махний В.П., Гривул В.И. Диффузионные слои ZnTe:Sn с электронной проводимостью. // ФТП. — 2006. — Т.40, В.7. — С.794-795.