

УДК.621.315.592; 535.37

## СЕНСОРЫ С ИЗОВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

*М. М. Слётов<sup>+</sup>, В. В. Косоловский, А. М. Слётов<sup>++</sup>, К. С. Ульяницкий*

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федыковича  
Украина, г. Черновцы, ул. Коцюбинского 2, 58012, 0(37)2244221  
<sup>+</sup>mslyotov@mail.ru, <sup>++</sup>lslyotov@rambler.ru

### СЕНСОРЫ С ИЗОВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

*М. М. Слётов, В. В. Косоловский, А. М. Слётов, К. С. Ульяницкий*

**Анотация.** Обсуждается влияние изовалентной примеси Mg на оптоэлектронные свойства широкозонных соединений CdTe, ZnSe, ZnO. Анализируются генерационно-рекомбинационные процессы в краевой области.

**Ключовые слова:** сенсор, изовалентная примесь, люминесценция, X-лучи, дифракционное отражение

### СЕНСОРИ З ИЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ

*М. М. Сльотов, В. В. Косоловський, О. М. Сльотов, К. С. Ул'яницький*

**Анотація.** Обговорюється вплив ізовалентної домішки Mg на оптоелектронні властивості широкозонних сполук CdTe, ZnSe, ZnO. Проводиться аналіз генераційно-рекомбінаційних процесів у крайовій області

**Ключові слова:** сенсор, ізовалентна домішка, люмінесценція, X-проміні, дифракційне відбивання

### SENSORS WITH ISOVALENT IMPURITIES

*M. M. Slyotov, V. V. Kosolovskiy, A. M. Slyotov, K. S. Ulyanitskiy*

**Abstract.** Effect of isovalent impurities Mg on optoelectronics properties wide gap compounds CdTe, ZnSe, ZnO are discussed. Processes of generation-recombination in near gap spectral region are examined.

**Keywords:** sensors, isovalent impurity, luminescence, X-ray, diffraction refraction

#### Введение

Одной из важных задач современной оптоэлектроники является увеличение номенклатуры материалов и приборов с расширенными функциональными возможностями. Их свойств и параметры должны быть повторяемыми и обеспечивать возможность эксплуатации в условиях, близких к экстремальным. Для реализации этого возможно как синтез новых материалов, причем с использованием классических методов или нанотехнологии,

так и изменение свойств уже используемых полупроводников. В последнем случае важным является не только разработка новых эффективных технологий легирования, но и использование примесей, возможности изменения свойств с помощью которых остаются ещё мало изученными. К таким легирующим веществам относятся изовалентные примеси [1]. Среди них особая роль принадлежит магнию. Его применение позволило существенно улучшить электрофизические свойства полупроводни-

ковых материалов. В частности, легирование Mg позволило варьировать тип электропроводимости и создать барьерные структуры на основе ZnO/GaN [2]. Вместе с тем, актуальной остаётся проблема повышения эффективности генерационно-рекомбинационных процессов в краевой области.

### Объекты и методы исследований

Базовыми материалами для исследований служили монокристаллы CdTe, ZnSe и слои ZnO. Все полупроводники имели электронную проводимость. Монокристаллы CdTe и ZnSe выращивались методом Бриджмена из расплава под давлением инертного газа. Слои ZnO получались изотермическим отжигом ZnSe на воздухе [3].

В качестве базовой легирующей примеси использовался магний. Mg вводился как непосредственно при выращивании монокристаллов CdTe, так и путем диффузии при изотермическом отжиге подложек CdTe и ZnSe в вакуумированных до  $10^{-4}$  торр. кварцевых ампулах. В первом случае наблюдалось равномерное распределение изовалентной примеси Mg по всему объему с концентрацией  $10^{17} - 10^{20}$  см $^{-3}$ , которая определялась составом исходной шихты и условиями роста. Во втором случае получались диффузионные слои CdTe:Mg и ZnSe:Mg. Последующий изотермический отжиг последних на воздухе позволил получить слои ZnO:Mg. Толщина всех указанных слоёв варьировалась температурными и временными условиями.

Оптические свойства и люминесценция измерялись на универсальной оптической установке. Она позволяла проводить исследования как обычных, так и  $\lambda$ -модулированных кривых [4]. Для измерений использовался дифракционный монохроматор МДР-23. Сигнал с фотоприёмника ФЭУ-79, ФЭУ-112 или ФЭУ-39А регистрировался с помощью стандартной системы синхродетектирования и записывался с помощью самописца. Измеренные спектры строились с учётом спектральной чувствительности установки.

Структурные свойства анализировались по результатам исследований кривых дифракционного отражения X-лучей. Для их получения использовалась двухкристальная дифрактометрия.

### Результаты измерений и их обсуждение

Легирование изовалентной примесью (ИВП) магния исходных соединений CdTe, ZnSe и ZnO существенно влияет на их оптические и люминесцентные свойства. Они определяются доминирующими генерационно-рекомбинационными процессами в краевой области. Необходимо отметить, что на всех слоях получена интенсивная люминесценция, эффективность которой достигает 10–30 %. Заметим, что в случае CdTe как нелегированного, так и легированного обычными донорными или акцепторными примесями, эффективность излучения в области энергий фотонов 1,45 – 1,7 эВ чрезвычайно низка и не превышает 0,1 %.

Эффективное излучение в краевой области на CdTe:Mg наблюдается как на объемных кристаллах, так и диффузионных слоях, рис. 1.

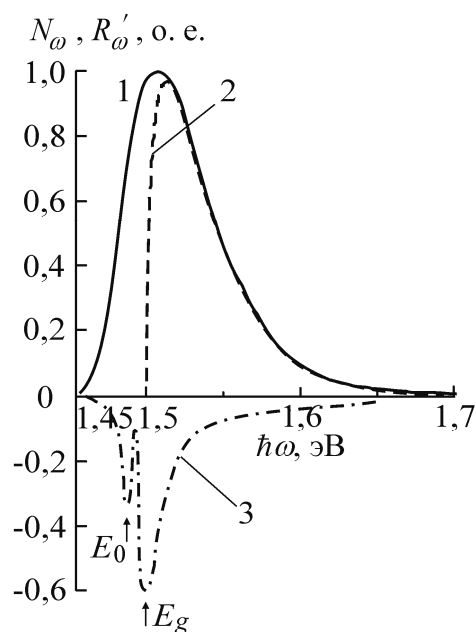


Рис. 1. Спектр ФЛ слоев CdTe:Mg (1), рассчитанный по выражению (1) спектр межзонной рекомбинации (2) и оптическое отражение указанных образцов (3).  $T = 300$  К

Для исходных монокристаллов селенида цинка как нелегированных, так и легированных Al (ZnSe<Al>) и теллуром (ZnSe<Te>) при выращивании из расплава, легирование изовалентной примесью позволяет также получать интенсивное краевое излучение, рис. 2. Оно локализуется в сине-голубой области спектра при  $\hbar\omega \approx 2,5 - 2,9$  эВ.

Отметим, что для исходных материалов характерна доминирующая люминесценция в

красно-оранжевой (*i*-ZnSe, ZnSe<Te>) и жёлто-зелёной (ZnSe<Al>) областях. Легирование изовалентной примесью обуславливает не только существенное увеличение эффективности коротковолнового краевого излучения, но и значительное уменьшение интенсивности излучения, наблюдаемого на исходных образцах.

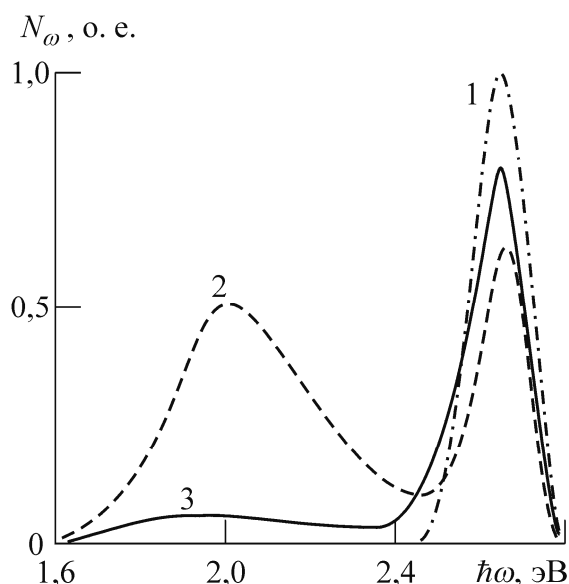


Рис. 2 Спектры люминесценции слоев ZnSe:Mg, полученных на *i*-ZnSe (1), ZnSe<Al> (2), ZnSe<Te> (3) кристаллах.  $T = 300$  К

Наличие ИВП магния в слоях ZnO также обуславливает изменения в спектрах ФЛ. Основные из них следующие: во-первых, существенно увеличивается интенсивность излучения; во-вторых, максимум смещается с 3,21 эВ на 3,17 эВ; в-третьих, разгорается полоса с максимумом при  $\hbar\omega \approx 3,11$  эВ, которая на нелегированных слоях не наблюдалась, рис. 3.

Наблюдаемые особенности спектров эффективной люминесценции исследуемых слоёв свидетельствуют о том, что они состоят из нескольких составляющих полос. Так в области энергий фотонов  $\hbar\omega \geq E_g$  излучение формируется зон-зонными переходами свободных носителей заряда. Одним из подтверждений этому является хорошее совпадение экспериментального спектра с кривой, рассчитанной по известному аналитическому выражению [5].

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

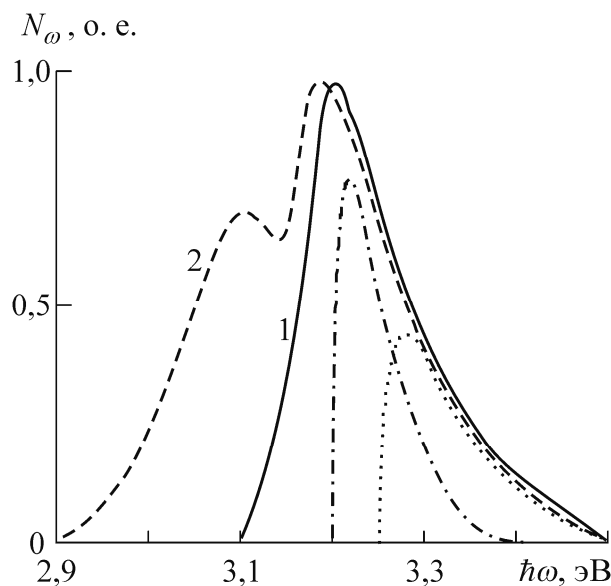


Рис. 3. Спектры ФЛ нелегированных (1) и легированных Mg (2) диффузионных слоёв ZnO

В случае слоёв ZnO:Mg также наблюдается полоса, обусловленная оптическими переходами с участием валентной подзоны, отщеплённой спин-орбитальным взаимодействием.

Характерной особенностью люминесценции диффузионных слоёв является наличие экситонной рекомбинации, которая обуславливает доминирующее излучение в области  $\hbar\omega$ , близких к  $E_g$ . Такая природа излучения определяется изовалентным характером примеси [6]. Поскольку замещающие и замещаемые атомы принадлежат к одной и той же группе периодической системы, то разность их электроотрицательностей и ковалентных радиусов, а также экранировка валентными электронами, вызывают локализацию возбуждающего потенциала в пределах элементарной ячейки кристаллической решётки [1]. Строгая теория электронного спектра изовалентной примеси пока отсутствует. Однако, главным является формирование потенциальной ямы, в которой локализуется избыточный заряд вследствие захвата электрона (или дырки) полем короткодействующего потенциала. Поэтому носители заряда нейтрализуют центр вследствие их локализации на нём и образуется связанный экситон. Для него характерным является необычайно высокая температурная стабильность [1, 6]. Это и позволяет наблюдать интенсивное излучение при 300 К на исследуемых диффузионных слоях CdTe:Mg, ZnSe:Mg и ZnO:Mg. Для рассматриваемого экситонного излуче-

ния присущи следующие основные свойства: 1) увеличение уровня возбуждения  $L$  приводит к смещению максимума  $\hbar\omega_m$  полосы в область меньших энергий; 2) интенсивность  $I$  зависит от  $L$  по закону  $I \sim L^{1,5}$ , вставка на рис. 2. Такие свойства характерны для неупругого экситон-фононного взаимодействия, при котором аннигиляция экситона сопровождается передачей части энергии на ускорение электрона [7].

Именно изовалентная примесь обуславливает перестройку ансамбля собственных и примесных дефектов замещения с образованием  $Mg_{Zn}$  и  $Mg_{Cd}$  в кристаллической решётке, которые отвечают за люминесценцию диффузионных слоёв. Косвенным подтверждением этого являются изменения в кривых дифракционного отражения X-лучей, исследованных, в частности, для слоёв ZnSe:Mg, рис. 4.

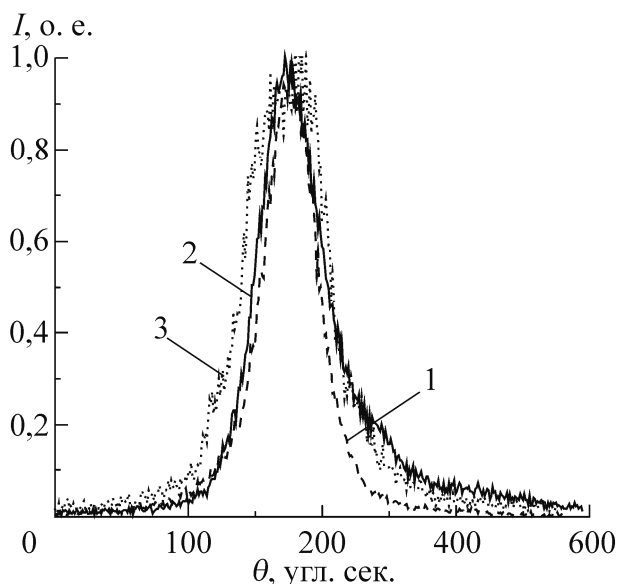


Рис. 4. Кривые дифракционного отражения исходного (1) и легированного ИВП магния при  $T_{\text{диф}} = 900^\circ\text{C}$  (2) и  $1000^\circ\text{C}$  (3) кристаллов i-ZnSe

Их полуширина изменяется от 45 угл. сек. для исходных образцов i-ZnSe до 67 угл. сек. для ZnSe:Mg, легированных при  $1000^\circ\text{C}$  [8]. Учитывая то, что ИВП формирует короткодействующий потенциал, то он вызывает незначительное локальное нарушение периодичности расположения атомов тетраэдрической конфигурации. Такая «короткодействующая неупорядоченность» обуславливает увеличение полуширины экситонных полос до  $\Delta\hbar\omega_{\frac{1}{2}} \sim kT$  по сравнению с классическими связанными экситонами. Вместе с тем, благодаря короткодействующему потенциалу резко увеличива-

ется эффективность экситонного излучения и его температурная стабильность [3, 6].

Локализация излучения в краевой области вследствие легирования изовалентной примесью является предпосылкой для создания различного типа сенсорных систем типа излучатель-приёмник. В качестве приемников в них могут быть использованы изготовленные гетеропереходы CdO/CdTe [9] и поверхностно-барьерные диоды Ni-ZnSe и Ni-GaN [10]. Область их максимальной фоточувствительности хорошо согласуется со спектрами излучения полученных диффузионных слоёв CdTe:Mg, ZnSe:Mg и ZnO:Mg. Вместе с тем, вопрос конструирования на их основе сенсорных систем является достаточно сложной задачей и есть предметом отдельных исследований.

### Выводы

Широкозонные II-VI соединения CdTe, ZnSe и ZnO являются перспективными материалами для создания сенсоров. Легирование изовалентной примесью Mg существенно увеличивает эффективность генерационно-рекомбинационных процессов в краевой области. Основными из них являются межзонная рекомбинация и аннигиляция связанных на изовалентной примеси Mg экситонов. Эффективность люминесценции с участием этих процессов возрастает до  $\sim 30\%$  по сравнению с материалами нелегированными или легированными иновалентными примесями.

### Литература

1. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). — М.: Физматлит. — 2004. — 432 с.
2. Ozgur U., Alivov Ja.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S. J., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. — 2005. — V.98. — 041301. — P.1-103.
3. Махний В. П., Слетов М. М., Хуснутдинов С. В. Получение гетерослоев на подложках халькогенидов цинка // Неорганические материалы. — 2007. — 43, № 12. — С. 1–3.
4. 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.

5. Берг А., Дин П. Светодиоды / Под ред. А. Э. Юновича. — М.: Мир. — 1979. — 686 с.
6. Махний В. П., Слётов М. М., Демич Н. В., Слётов А. М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // Междунар. науч. конф. — Минск. — 2005. — 1. — С. 385–387..
7. 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.
8. Сльотов О. М. Рентгенодифракційні дослідження структурної досконалості кристалів ZnSe<Mg>. // Наук. Вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. — 2003. Вип.. 14. — С.32–35.
9. Makhniy V. P., Skrypnyk N. V. Formation and Properties of n-CdO/p-CdTe Heterojunction // Telecommunication and Radio Engineereng. — 2008. — V.67. — P. 1763 -1768.
10. Makhniy V. P., Melnyk V. V., Slyotov M. M., Stets O. V. Semiconductor UV — radiation detectors for biology and medicine // Proc. of SPIE. — 2006. — V.6254. — P.62541V-1–62541V-3.