

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL, OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.383.4

ВЛАСТИВОСТІ НАДТОНКИХ ПЛІВОК ГЕТЕРОСТРУКТУР $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}) - n(\text{CdSe})$ В ДАЛЬНІЙ ІЧ- ОБЛАСТІ СПЕКТРУ

Я. І. Лепіх, І. О. Іванченко, Л. М. Будіянська

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОНмолодьспорту і НАН України
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, тел. 723-34-61
e-mail ndl_lepikh@onu.edu.ua

ВЛАСТИВОСТІ НАДТОНКИХ ПЛІВОК ГЕТЕРОСТРУКТУР $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}) - n(\text{CdSe})$ В ДАЛЬНІЙ ІЧ- ОБЛАСТІ СПЕКТРУ

Я. І. Лепіх, І. О. Іванченко, Л. М. Будіянська

Анотація. Досліджено механізм виникнення чутливості надтонких плівок гетероструктур $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}) - n(\text{CdSe})$ з в дальній інфрачервоній (ІЧ) області спектру, який полягає в інжекції неосновних носіїв заряду з вузькозонного напівпровідника, що поглинає ІЧ-випромінювання, в широкозонний напівпровідник за участю механізму обмеження струму просторовим зарядом. Показана можливість створення неохолоджуваного власного фотоприймача (ФП) в області $\lambda=10$ мкм на їх основі, виходячи з того, що інверсія зон спостерігається при температурах 77, 195 і 300°К і складах сполуки 0,19; 0,25 і 0,30 відповідно.

Розроблена методика отримання полікристалічних злитків вузькозонної напівпровідникової сполуки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ зі складом, чутливим в області $\lambda=10$ мкм при кімнатній температурі.

Розроблена конструкція і технологія виготовлення плівкових двошарових фотогетерорезисторів на основі р-п-переходу $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}) - n(\text{CdSe})$ з пороговою чутливістю $P_N = 10^{-6} \dots 10^{-7}$ Вт/Гц^{1/2} та плівкового матричного неохолоджуваного фотоприймача, чутливого в області $\lambda=10,6$ мкм, з пороговою чутливістю елемента не гірше 10^{-6} Вт/Гц^{1/2}.

Ключові слова: ІЧ-фотоприймач, напівпровідникові гетероструктури, інверсія зон, фотогетерорезистор

p(Pb_{1-x}Sn_xSe) – n (CdSe) HETEROSTRUCTURE ULTRATHIN FILM PROPERTIES IN THE FARINFRARED SPECTRUM RANGE

Ya. I. Lepikh, I. A. Ivanchenko, L. M. Budiynskaya

Abstract. The mechanism of the p(Pb_{1-x}Sn_xSe) – n (Cd Se) heterostructures ultrathin film sensitivity in the far infrared (IR) spectrum range, which consists of minority carriers injection from the narrow-gap semiconductor which absorbs infrared radiation, into the wide-gap semiconductor with the mechanism limiting the current spatial charge, has been investigated. The possibility of creating the own uncooled photodetector (PhD) in the field of $\lambda=10 \mu\text{m}$ on their basis has been shown, assuming that the zone inversion is observed at temperatures of 77, 195 and 300° K and structure compounds of 0.19, 0.25 and 0.30, respectively.

A method for obtaining polycrystalline ingots of the Pb_{1-x}Sn_xSe narrow-band semiconductor compound with a composition sensitive in the field of $l=10 \text{ m}$ at room temperature has been developed.

The design and manufacturing technology of film bilayer photoheteroresistors based on p(Pb_{1-x}Sn_xSe)–n(CdSe) pn-junction with a threshold sensitivity of $P_N = 10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ Vt/Gts}^{1/2}$, as well as a film matrix uncooled photodetector sensitive in $l=10,6 \mu\text{m}$, with a threshold sensitivity of the element not worse than $10^{-6} \text{ W/Hz}^{1/2}$ has been engineered.

Keywords: infrared photodetector, semiconductor heterostructures, the zones inversion, photoheteroresistor

Свойства сверхтонких пленок гетероструктур p(Pb_{1-x}Sn_xSe) – n(Cd Se) в дальней ИК-области спектра

Я. И. Лепих, И. А. Иванченко, Л. М. Будиянская

Аннотация. Исследован механизм возникновения чувствительности сверхтонких пленок гетероструктур p(Pb_{1-x}Sn_xSe) – n (Cd Se) в инфракрасной (ИК)-области спектра, который заключается в инжекции неосновных носителей заряда из узкозонного полупроводника, поглощающего ИК-излучение, в широкозонный полупроводник с участием механизма ограничения тока пространственным зарядом. Показана возможность создания на их основе неохлаждаемого собственного фотоприемника (ФП) в области $\lambda=10 \text{ мкм}$, исходя из того, что инверсия зон наблюдается при температурах 77, 195 и 300 К и составах 0,19, 0,25 и 0,30 соответственно.

Разработана методика получения поликристаллических слитков узкозонного полупроводникового соединения Pb_{1-x}Sn_xSe с составом, чувствительным в области $\lambda=10 \text{ мкм}$ при комнатной температуре.

Разработана конструкция и технология изготовления пленочных двухслойных фотогетерорезисторов на основе p-n перехода p(Pb_{1-x}Sn_xSe) – n (Cd Se) с пороговой чувствительностью $P_N = 10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ Вт/Гц}^{1/2}$, а также пленочного матричного неохлаждаемого фотоприемника, чувствительного в области $\lambda= 10,6 \text{ мкм}$, с пороговой чувствительностью элемента не хуже $10^{-6} \text{ Вт/ Гц}^{1/2}$.

Ключевые слова: ИК-фотоприемник, полупроводниковые гетероструктуры, инверсия зон, фотогетерорезистор

Вступ

У дальній ІЧ-області спектру ($l \geq 10 \text{ мкм}$) найбільшу чутливість мають охолоджені до гелієвих температур фотоприймачі (ФП) на основі сполук A_3B_5 з виявлювальною здатністю $D^* = 10^9 \dots 10^{10} \text{ см} \times \text{Гц}^{1/2} / \text{Вт}$ [1]. Оскільки застосування охолоджуваних ФП є досить складним, наприклад, в якості індикаторних

сенсорів, то створення неохолоджуваних ФП в даній області спектра є досить актуальним [2].

В цьому зв'язку проблема створення ФП в дальній ІЧ-області спектра викликає інтерес до вузькозонних напівпровідників, які мають в ній власну провідність. Отже, поблизу довжини хвилі $\lambda = 10 \text{ мкм}$ в якості власних фотоприймачів можуть бути використані напівпровідники із шириною забороненої зони $E_g < 0,12 \text{ eV}$.

Структура і фізичні властивості гетеропереходу $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$

Для створення неохолоджуваних ФП нами досліджено твердий розчин халькогенідів олова і свинцю $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($0 < x < 0,3$) з максимумом спектральної чутливості в області $\lambda = 10$ мкм при температурі, близькій до кімнатної. Однією з основних та найважливіших властивостей сплавів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ є залежність E_g від складу сплаву і температури, яка свідчить про інверсію зон. Електричні властивості такого сплаву показали відображення цього явища на температурній залежності питомого опору [3]. У температурному діапазоні 25...180 К питомий опір змінюється за лінійним законом. Вище температури зміни провідності $T_B = 180$ К має місце відхилення від лінійності, причому ця температура близька до температури інверсії зон. T_B не залежить від концентрації носіїв у сплаві, але значно змінюється зі зміною складу сплаву, що характерно для такої зонної моделі.

Залежність E_g сплаву $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ від складу і температури, запропонована Страуссом [4], має вигляд

$$E_g (\text{eV}) = 0,13 + 4,5 \cdot 10^{-4} T - 0,89x. \quad (1)$$

Відповідно до (1) інверсія зон спостерігається при температурах 77, 195 і 300 К і складах $x = 0,19$; 0,25 та 0,30 відповідно. Таким чином, підтверджується можливість створення неохолоджуваного власного ФП в області $\lambda = 10$ мкм на основі сплаву $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.

Методика отримання полікристалічних злитків $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$

Технологія отримання твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ускладнена тим, що вихідні компоненти при порівняно близькій температурі плавлення сильно відрізняються за величиною температури і швидкості випаровування.

Плівки, отримані термічним випаровуванням у вакуумі компонентів сполуки з трьох різних джерел і порошкоподібної суміші компонент з одного джерела, мають значну неоднорідність за складом.

Найкращі результати досягнуті при випаровуванні з синтезованих полікристалічних

злитків $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ з наступною термообробкою плівок [5].

Трикомпонентні злитки виготовлялись у вакуумованих кварцових ампулах сплавом елементів Pb, Sn та Se в заданих пропорціях. Максимальна температура нагріву ампул становить 1100°C з витримкою розплаву при цій температурі 2-4 години з метою гомогенізації складу. Щоб уникнути сегрегації SnSe по довжині злитку здійснювалося плавне охолодження розплаву одночасно по всьому об'єму зі швидкістю $28-30^\circ\text{C}/\text{годину}$.

Плівки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ необхідного стехіометричного складу отримані термічним випаровуванням у вакуумі навісок з полікристалічних злитків. Найкраща адгезія плівки до сіталової підкладки досягнута при температурі останньої $\sim 200^\circ\text{C}$. Швидкість напилювання плівки становила $800 \text{ \AA}/\text{хв}$. Сенсibiliзація плівок проводилася шляхом відпалу на повітрі при температурі 250°C .

Спектральні характеристики плівок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, виміряні при кімнатній температурі, містять основний максимум чутливості на довжині хвилі $\lambda = 10,6$ мкм, що говорить про хорошу стехіометрію отриманих твердих розчинів.

Існування у окремих зразків побічних довгохвильових максимумів пов'язана з присутністю у плівці твердих розчинів з меншою E_g . Пороговий потік $\Phi_{\text{п}}$ плівок на робочій довжині хвилі склав $\sim 10^{-4}$ Вт, а D^* кращих зразків досягала значень $0,6 \dots 1,5 \times 10^6 \text{ см} \times \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$.

Технологічна схема виготовлення у вакуумі плівок CdSe аналогічна для більшості сполук A_2B_6 описана в [5].

Фотоприймальна структура створена на основі плівкового гетеропереходу $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$. Конструктивно широкозонний шар CdSe ($E_g = 1,7$ eV) розташований з боку освітлення і виконує функцію оптичного фільтра відносно нижнього вузькозонного шару потрібної сполуки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($E_g = 0,07$ eV). До обох шарів приєднано по два омичних контакти. Зразок має квадратну форму, утворену перетином вузькозонного і широкозонного шарів, з робочою площею $0,25 \text{ см}^2$. Темновий опір високоомного шару CdSe складає $10^5 \dots 10^6$ Ом,

а низькоомного шару $Pb_{1-x}Sn_xSe$ — $10 \dots 10^3$ Ом. Оптимальна товщина шарів для CdSe — $1 \dots 3$ мкм, для $Pb_{1-x}Sn_xSe$ — 1 мкм.

Результати дослідження структур $p(Pb_{1-x}Sn_xSe)-n(CdSe)$ та їх обговорення

Механізм протікання струму в структурі досліджувався по вольт-амперних характеристиках (ВАХ) зразків, виміряних у температурному діапазоні $+40 \dots -90^\circ C$.

ВАХ таких зразків містять кілька спрямлених ділянок, у тому числі лінійну і квадратичну ділянки в прямій і зворотній гілках. У подвійних логарифмічних координатах криві ВАХ у прямих та зворотних гілках спрямляються і мають дві ділянки. Така залежність характерна для механізму струму, обмеженого просторовим зарядом (СОПЗ) в плівковій структурі [3].

Механізм СОПЗ визначається також конструкцією зразка. Обов'язковою умовою протікання СОПЗ є наявність у структурі омичного і блокуючого контактів.

Інжекція неосновних носіїв заряду здійснюється на гетеропереході $p(Pb_{1-x}Sn_xSe)-n(CdSe)$ таким чином. ІЧ-випромінювання, яке не поглинається широкозонним напівпровідником CdSe, тим не менш, модулює його провідність за рахунок інжекції неосновних носіїв заряду електронів з нижнього шару вузькозонного напівпровідника $Pb_{1-x}Sn_xSe$, де це випромінювання збуджує електронно-діркові пари.

Таким чином, нижній низькоомний шар, чутливий до ІЧ-випромінювання, одночасно є блокуючим контактом до високоомного верхнього шару і струмопровідним електродом. Для підвищення питомого опору шару CdSe його склад виконується близьким до стехіометричного, чим забезпечується перевага числа інжекттованих носіїв над термогенерованими. Наявність в розглянутій структурі омичного і блокуючого контактів викликає ефект випрямлення. Енергетична зонна діаграма структури в поперечному напрямку (рис. 1) підтверджує це припущення.

При побудові зонної діаграми використані літературні дані та експериментально визначена робота виходу $Pb_{1-x}Sn_xSe$, рівна 4,97 еВ. На межі розділу шарів утворюються поверхневі

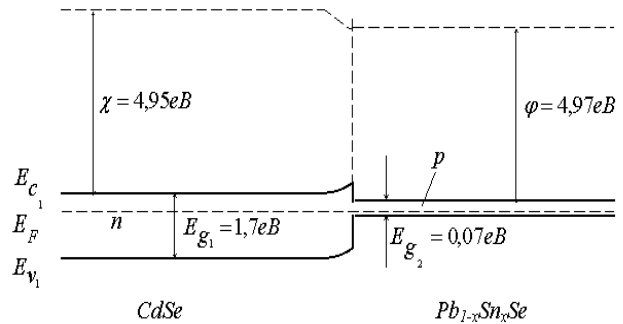


Рис. 1. Енергетична зонна діаграма гетеропереходу $p(Pb_{1-x}Sn_xSe)-n(CdSe)$

стані, які мають акцепторний характер. Це визначає наявність бар'єру у вільній зоні CdSe. Шар, збіднений носіями заряду, повністю розташований у широкозонному CdSe, тому що концентрація донорів у ньому набагато менше концентрації акцепторів у шарі вузькозонного $Pb_{1-x}Sn_xSe$. На гетеропереході висота бар'єру для електронів менша за висоту бар'єра для дірок, тому перенесення заряду повинно здійснюватися переважно електронами. Таким чином, визначальним фактором механізму протікання струму в структурі є об'єм широкозонного напівпровідника, в якому і виникає СОПЗ.

Ампер-ватні характеристики гетеропереходного ФП вимірювалися на довжині хвилі $\lambda = 10,6$ мкм і виявили пропорційну залежність фотоструму від потужності світлового потоку в широкому діапазоні, характерну для фоторезистивного механізму поглинання випромінювання.

Основним підтвердженням функціонування гетеропереходу і фотоактивності обох шарів є спектральні характеристики ФП (рис. 2), виміряні поперек структури $p(Pb_{1-x}Sn_xSe)-n(CdSe)$ і вздовж верхнього шару CdSe.

Основні максимуми в області $\lambda = 0,8$ мкм і $\lambda = 10,6$ мкм відповідають власному поглинанню в шарах CdSe і $Pb_{1-x}Sn_xSe$ відповідно. Підйом чутливості в області $\lambda = 3,0$ мкм явно пов'язаний з поглинанням в бінарній сполуці PbSe, а в області $\lambda = 8,0$ мкм — з поглинанням у потрійній сполуці з відхиленням у стехіометричному складі. Основні характеристики зразків ФП при кімнатній температурі розраховувалися за наступними формулами [1]:

$$P_n = \frac{q_n / S_{\text{лаз}} \cdot W_{\text{лаз}}}{U_c / U_{\text{ш}}}, \quad (2)$$

де P_n — порогова чутливість; $S_{\text{лаз}}$ — площа поперечного перерізу променя лазера; $W_{\text{лаз}}$ — потужність випромінювання лазера; U_c — напруга сигналу; $U_{\text{ш}}$ — напруга шуму.

Виявлювальна здатність визначається як

$$D^* = \frac{\sqrt{q_n}}{P_n}, \quad (3)$$

де q_n — робоча площа ФП.

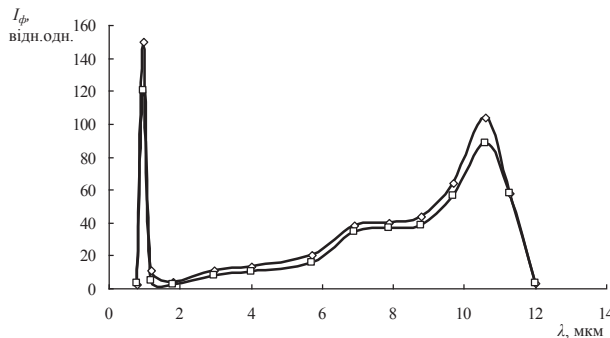


Рис. 2. Спектральна характеристика ФП з гетеропереходом $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$ при кімнатній температурі

◇ — поперек структури;

□ — вздовж верхнього шару CdSe;

I_ϕ — фотострум у відносних одиницях.

При цьому отримані наступні значення характеристик зразків ФП при кімнатній температурі — $P_n = 10^{-6} \dots 10^{-7}$ Вт/Гц^{1/2}, $D^* = 10^6 \dots 10^7$ см²Гц^{1/2}/Вт, які є цілком задовільними для полікристалічних структур. Встановлена можливість їх підвищення за рахунок конструктивних і технологічних рішень.

На основі описаних підходів створення одиночних ФП з гетероструктурою $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$ виготовлено багатоелементну координатно-чутливу матрицю з дискретом 10^2 елементів на 1 см^2 . Елементарний ФП матриці має P_n не гірше 10^{-6} Вт/Гц^{1/2}. Інші характеристики матричних елементів також

близькі до аналогічних параметрів дискретних ФП. Найвні відмінності пов'язані з виникненням у матричному ФП додаткових механізмів витоку струму.

Основні результати

1. Досліджено механізм виникнення чутливості гетероструктур $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$ в дальній ІЧ-області спектру, який полягає в інжекції неосновних носіїв заряду з вузькозонного напівпровідника, що поглинає ІЧ-випромінювання, в широкозонний напівпровідник за участю механізму струму, обмеженого просторовим зарядом.
2. Розроблено методику отримання полікристалічних злитків вузькозонної напівпровідникової сполуки зі складом $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$, необхідним для отримання чутливості в області $\lambda=10$ мкм при кімнатній температурі.
3. Отримані результати досліджень використано при виготовленні пліткових двошарових фотогетерорезисторів на основі р-п-переходу $p(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se})-n(\text{CdSe})$ і плівкового матричного ФП з пороговою чутливістю $P_n = 10^{-6} \dots 10^{-7}$ Вт/Гц^{1/2}.

Список використаної літератури

1. Козелкин В. В., Усольцев И. Ф. Основы инфракрасной техники. — М.: Машиностроение, 1997.— 264 с.
2. Sizov F. F. Quantum heterostructures in photoelectronics. Resources and levitations. // II Ukr. scient. conf. on semiconductor physics.— Том 1.— Чернівці.— 2004.— С.59.
3. В. Г. Буткевич, В. Д. Бочков, Е. Р. Глобус. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца // Прикладная физика.—2001.— №6.— С. 66–112.
4. И. А. Иванченко, Л. М. Будиянская. Неохлаждаемые гетеропереходные фотоприемники на основе соединений A_4B_6 для дальней ИК-области спектра. // Тези доп. II Укр. конф. з фізики напівпровідників.—

Том 2.— Чернівці–Вижниця.—2004.—
С. 446–447.

5. Ю. Ф. Ваксман, Л. М. Будіянська, І. О. Іванченко. Кольордетектуючий фотоприймач на основі тонкоплівкового гетеропереходу $p(\text{Cu}_2\text{O}) - n(\text{CdS})$ з регульованою спектрально-координатною чутливістю. // Фотоелектроніка.— 2003.— №12.— С. 76–79