

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ SENSORS MATERIALS

УДК.621.315.592; 535.37

ВЛАСТИВОСТІ $ZnSe$ ТА $CdTe$ ЛЕГОВАНИХ ІЗОВАЛЕНТНОЮ ДОМІШКОЮ Ca

М. М. Сльотов+, І. І. Герман, О. М. Сльотов++, В. В. Косоловський

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна, тел.: +38 (037) 2244221
e-mail: +MSlyotov@mail.ru, ++LSlyotov@rambler.ru

ВЛАСТИВОСТІ $ZnSe$ ТА $CdTe$ ЛЕГОВАНИХ ІЗОВАЛЕНТНОЮ ДОМІШКОЮ Ca

М. М. Сльотов, І. І. Герман, О. М. Сльотов, В. В. Косоловський

Анотація. Досліджено вплив ізовалентної домішки Ca на оптичні та фотоелектричні властивості $CdTe$ та $ZnSe$. Показано, що на основі легованих матеріалів можливо отримувати люмінофори з ефективним випромінюванням у крайовій області і фоточутливі р-п-структури. Проводиться аналіз фізичних процесів, які визначають фоточутливість та випромінювання сенсорів на основі легованих шарів.

Ключові слова: ізовалентна домішка, люмінесценція, відбивання, фоточутливість

PROPERTIES OF $ZnSe$ AND $CdTe$ DOPED BY ISOVALENT IMPURITY Ca

М. М. Slyotov, I. I. German, A. M. Slyotov, V. V. Kosolovski

Abstract. Effect of isovalent impurities Ca on optics and photoelectrical properties $CdTe$ and $ZnSe$ have been investigated. It is shown that phosphors with efficient near-band edge emission and photosensitive p-n-structures on the base of the doped materials could be obtained. Physical processes that determined photosensitivity and irradiation of doped layers are examined.

Keywords: isovalent impurity, luminescence, reflection, photosensitivity

СВОЙСТВА $ZnSe$ И $CdTe$ ЛЕГИРОВАННЫХ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСЬЮ Ca

М. М. Слётов, И. И. Герман, А. М. Слётов, В. В. Косоловский

Аннотация. Исследовано влияние изовалентной примеси Ca на оптические и фотоэлектрические свойства $CdTe$ и $ZnSe$. Показано, что на основе легированных материалов возможно получение люминофоров с эффективным излучением в краевой области, а также фоточувствительных р-п-структур. Проводится анализ физических процессов, которые обуславливают фоточувствительность и излучение сенсоров на основе легированных слоёв.

Ключевые слова: изовалентная примесь, люминесценция, отражение, фоточувствительность

На даний час селенід цинку та телурид кадмію є одними з найбільш активно досліджуваних II-VI сполук [1]. Це визначається як їхніми властивостями, так і методами вирощування кристалів, оскільки на даний час відсутня ефективна технологія синтезу тонких плівок. Разом з тим, сучасне приладобудування вимагає виготовлення різного типу пристроїв, фізико-технічні параметри яких (а відповідно можливості використання) багато у чому залежать від властивостей тонких поверхневих шарів [2]. Тому важливим питанням є добір методів модифікації поверхні кристалів, які суттєво не впливають на головні об'ємні параметри матеріалу, але при цьому дозволяють цілеспрямовано змінювати властивості приповерхневого шару. Останні, як відомо, визначаються ансамблем точкових дефектів, у формуванні якого важливу роль можуть відігравати ізовалентні домішки (ІВД) [3]. Попередні дослідження показали важливість легування ІВД магнію, що дозволило отримати високу квантову ефективність випромінювання η селеніду цинку і телуриду кадмію у крайовій області $\sim 15\%$ [4, 5]. Тому актуальним постає питання вивчення впливу на сенсорні властивості зазначених матеріалів модифікації поверхні у поєднанні з легуванням ІВД Са.

Досліджувалися властивості шарів ZnSe:Са та CdTe:Са, отриманих спеціальною обробкою підкладок розміром $4 \times 4 \times 1$ мм у водному розчині Са. Базові кристали селеніду цинку та телуриду кадмію вирощувались методом Бріджмена. Низькі температури відпалу забезпечують легування зазначеною домішкою лише тонких приповерхневих шарів. Їх властивості визначаються ізовалентним характером домішки Са відносно Zn чи (та) Cd.

Вивчалися електрофізичні, фотоелектричні, оптичні та люмінесцентні властивості легованих ІВД Са тонких шарів. Оптичні процеси аналізувалися на універсальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням λ -модуляції [6]. Основними її складовими є дифракційний монохроматор МДР-23, фотопомножувачі ФЕП-79 і ФЕП-112, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спек-

тром і азотний лазер ЛГН-21 з довжиною хвилі збуджуючого випромінювання $\lambda \sim 0,337$ мкм ($\hbar\omega \sim 3,68$ еВ). Оптичний сигнал реєструвався системою синхронного детектування, яка також дозволяла на частоті модуляції Ω вимірювати диференціальні спектри першої похідної вихідного спектра [7]. Вольт-амперні характеристики досліджувались за класичною методикою.

Легування ізовалентною домішкою кальцію істотно змінювало електричні і оптичні характеристики поверхневих шарів ZnSe і CdTe. Тому для більш точної діагностики властивостей поверхні досліджувалось λ -модульоване оптичне відбивання R'_ω . Дана методика дозволяла визначити властивості матеріалу за енергетичними параметрами зонної структури. На рис. 1 наведено характерні диференціальні криві, за якими визначено основний екстремум, що відповідає ширині забороненої зони легованих шарів – $E_{g_1} = 2,7$ еВ для ZnSe:Са і $E_{g_2} = 1,5$ еВ для CdTe:Са. Отримані величини узгоджуються з відомими літературними даними для нелегованих матеріалів [8]. Така кореляція свідчить про те, що внаслідок хімічної обробки не утворюється інша хімічна сполука, а відбувається тільки легування. До того ж, таке легування не впливає на кристалічну структуру матеріалу. Одним з підтверджень тому можуть бути чіткі піки в області енергій фотонів, яка відповідає оптичним переходам за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спин-орбітальної взаємодії – $\Delta_{so} \sim 0,9$ еВ для CdTe і $\Delta_{so} \sim 0,45$ еВ для ZnSe, рис. 1. Отримані значення величини Δ_{so} , як і E_g , добре узгоджуються з відомими літературними даними [8], що свідчить про стабільність кубічної структури при хімічній обробці з метою легування.

Ізовалентна домішка Са впливає на інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) у крайовій області. У випадку шарів ZnSe:Са квантова ефективність становить $\sim 12 - 15\%$ (проти $\sim 3\%$ у нелегованих кристалах). Використання λ -модуляції дозволило виявити основні канали випромінювальної рекомбінації, які відповідають за спектр крайової фотолюмінесценції, рис. 2. Серед них домінуючим є процес анігіляції екситонів, локалізованих на ІВД Са. Про

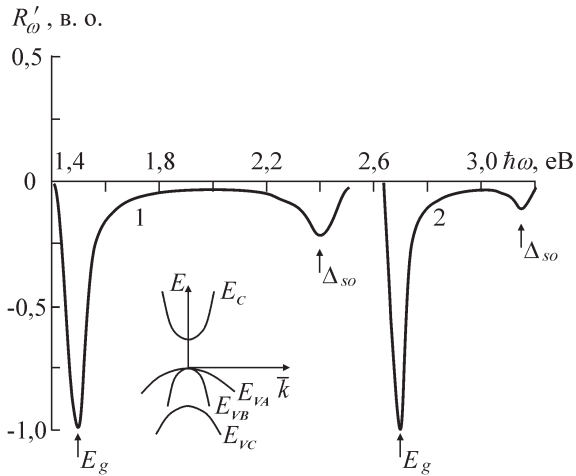


Рис. 1. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання кристалів CdTe:Ca (1) і ZnSe:Ca (2). На вставці — енергетична структура у центрі зони Брілюена. $T = 300$ К.

це свідчать такі основні властивості [9]: 1) зсув максимуму $\hbar\omega_m$ в область менших енергій фотонів при збільшенні рівня фотозбудження L ; 2) степенева залежність інтенсивності $I \sim L^{1.5}$. Процес рекомбінації екситонів супроводжується також екситон-фононою взаємодією, рис. 2. Вона виявляється при збільшенні рівня фото-

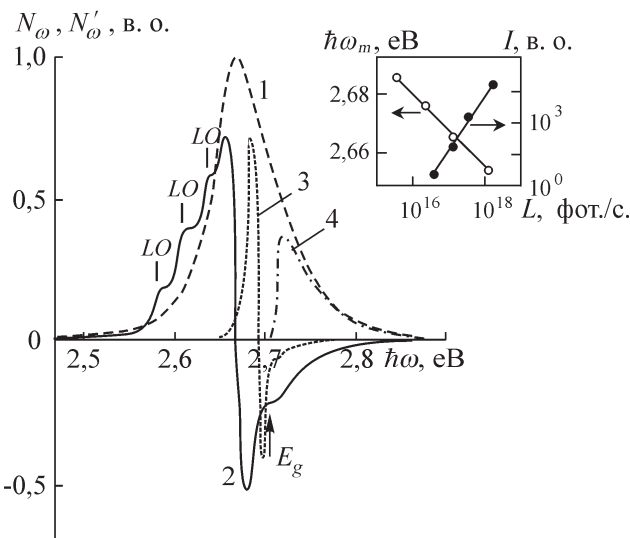


Рис. 2. Спектр звичайної (1) та λ -модульованої фотолумінесценції ZnSe:Ca при рівні фотозбудження $L = 10^{18}$ (2) і 10^{16} (3) фот./с. та розрахована за виразом (1) смуга міжзонного випромінювання. На вставці — залежність положення максимуму та інтенсивності від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

збудження, що зумовлює появу на низькоенергетичному «крилі» диференціальних кривих системи еквідистантних перегинів з енергією LO -фонону $\hbar\omega_{LO} \sim 30$ меВ [10].

Істотним (до 45 % від максимальної інтенсивності) також є внесок смуги в області енергії фотонів $\hbar\omega \geq E_g$. Аналіз її властивостей свідчить про міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду, що підтверджується доброю кореляцією у високоенергетичній області експериментальної кривої та кривої 4, розрахованої за відомим для такого типу переходів аналітичним виразом [11]

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

У випадку шарів CdTe:Ca домінуючою є міжзонна рекомбінація вільних носіїв заряду, рис. 3. Разом з тим, на дослідній кривій також спостерігається ще одна смуга, як різниця між експериментальним спектром і розрахованою смугою міжзонного випромінювання. Для цієї смуги властива асиметричність контуру з стрімким ростом інтенсивності у високоенергетичній області і повільним її зменшенням на

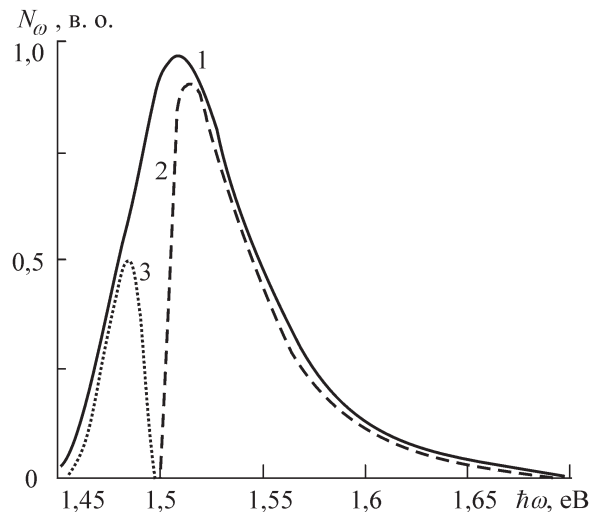


Рис. 3. Спектр фотолумінесценції CdTe:Ca (1) та складові смуги міжзонного (2) і зв'язаних екситонів (3) випромінювання. $T = 300$ К.

низькоенергетичному крилі, крива 3 на рис. 3. Як відомо [9], такі особливості властиві випро-

мінюванню, зумовленого анігіляцією екситонів. Зазначимо, що положення максимуму цієї смуги дозволяє визначити енергію зв'язку екситону за різницею значень $E_g - \hbar\omega_m = 0,025$ еВ. Необхідно відмітити, що на вихідному CdTe до хімічної обробки ФЛ не спостерігалася. Це зумовлено тим, що домінуючими є процеси безвипромінювальної рекомбінації через глибокі центри, які формуються ВГД кристалічної ґратки. Це вказує на те, що ізовалентна домішка «заліковує» вказані дефекти, а тому сприяє утворенню крайової ФЛ.

Важливим результатом термічної обробки базових підкладок ZnSe і CdTe:у водному розчині солі Са є отримання інверсії провідності. У випадку телуриду кадмію *n*-типу з питомим опором ~ 100 Ом·см отримується приповерхневий шар з опором 2,2 кОм *p*-типу провідності, про що свідчать дослідження термозондом. Хімічно осаджені до нього мідні контакти виявили лінійний характер вольт-амперної характеристики у широкому інтервалі значень та симетричність прямої і оберненої віток, що є додатковим підтвердженням інверсії типу провідності.

Отримані *p*-типу шари формують *p-n*-перехід з коефіцієнтом випрямлення не менше 10^3 при напрузі $U = 1,2$ В. Такі структури є фоточутливими. Типовий спектр, вимірний у фотovoltaїчному режимі ($U = 0$ В), наведений на рис. 4. Він добре узгоджується зі спектральним розподілом фотоструму, розрахованим за наступним виразом при врахуванні дрейфової і дифузійної компонентів [12]

$$S_\lambda = \frac{1 + \frac{v_s}{D_n} \left(\alpha_\lambda + \frac{2}{d_0} \frac{\varphi_0}{kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{v_s}{D_n} \frac{d_0}{2} \frac{kT}{\varphi_0}} \cdot \frac{\exp(-\alpha_\lambda \cdot d_0)}{1 + \alpha_\lambda L_p}, \quad (2)$$

де α_λ — коефіцієнт поглинання напівпровідника, який залежить від довжини хвилі λ ; D_n — коефіцієнт дифузії електронів; L_p — дифузійна довжина дірок; d_0 — ширина ОПЗ при нульовому зміщенні; v_s — швидкість поверхневої рекомбінації; φ_0 — висота потенціального бар'єру. Добра узгодженість експерименту з виразом для поверхнево-бар'єрних структур свідчить про те, що приповерхневий шар є

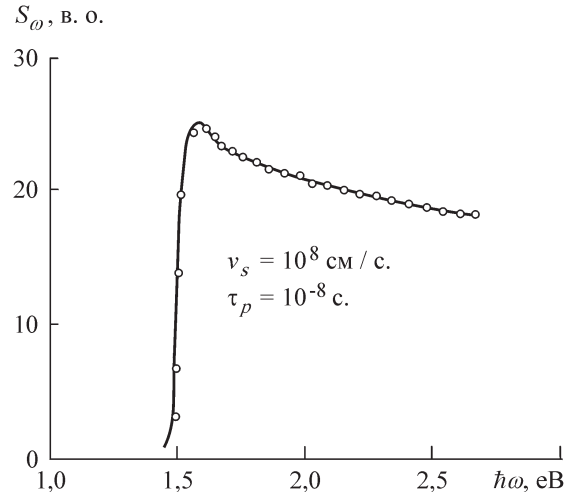


Рис. 4. Спектральна залежність фоточутливості *n*-CdTe/*p*-CdTe:Са — діодів: о — експериментально отримані значення; суцільна крива — розрахована за виразом (2). $T = 300$ К.

тонким. Як відомо, коефіцієнти дифузії $D_{n,p}$ зв'язані з їх рухливостями $\mu_{n,p}$ співвідношенням Ейнштейна

$$D_{n,p} = \frac{kT}{e} \mu_{n,p}, \quad (3)$$

а дифузійна довжина $L_{n,p}$ визначається часом життя $\tau_{n,p}$ за відомим виразом

$$L_{n,p} = (\tau_{n,p} \cdot D_{n,p})^{1/2}. \quad (4)$$

При відомих значеннях $\mu_n \approx 500$ см²/Вс і $\mu_p \approx 50$ см²/Вс, і визначеній з ВАХ величині $\varphi_0 = 1,2$ еВ розрахована за (2) крива добре узгоджується з експериментальною залежністю при величині параметрів $v_s = 10^8$ см/с, $\tau = 10^{-8}$ с. Отримані з експерименту значення вказаних параметрів добре корелюють з аналогічними у випадку поверхнево-бар'єрних діодів Au-CdTe, що вказує на тонкий приповерхневий шар.

Повний аналіз фотоелектричних властивостей потребує проведення подальших окремих досліджень.

Таким чином, отримані результати свідчать про важливість хімічної обробки у водних розчинах солі кальцію, яка дозволяє проводити легування ZnSe і CdTe ізовалентними домішками. Їх наявність зумовлює інтенсивну крайову фотолюмінесценцію. Домінуючими процесами є анігіляція екситонів та міжзонні

випромінювальні переходи вільних носіїв заряду. Це вказує на можливість отримання на основі досліджуваних матеріалів ефективних люмінофорів з випромінюванням у крайовій області. Легування ізовалентними домішками також спричинює інверсію типу провідності і утворення *p-n*-переходу. Такого типу енергетичні структури є фоточутливими у широкій спектральній області.

Список використаної літератури

1. Алферов Ж. И., История и будущее полупроводниковых структур // ФТП. — 1998. — Т.32, №1. — С. 3-19.
2. Ермаков О., Прикладная оптоэлектроника. — М.: Техносфера, 2004. — 416 с.
3. Фистуль В. И., Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). — М.: Физматлит, 2004. — 432 с.
4. Слёттов М. М., Косоловский В. В., Слёттов А.М., Ульяницкий К.С., Сенсоры с изовалентными примесями // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. - 2011. — Т.2, №8. — С. 71–75.
5. Махний В. П., Косоловский В. В., Слёттов М. М., Скрипник Н. В., Природа краевой люминесценции диффузионных слоёв CdTe:Mg // ФТП. — 2010. — Т.44, №9. — С. 1203–1205.
6. 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.
7. 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.
8. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г., Оптические свойства полупроводников. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1987. — 608 с.
9. 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.
10. Физика соединений A^2B^6 / Под ред. Георгобиани А. Н. и Шейнкмана М. К. — М.: Мир, 1986. — 320 с.
11. Грибковский В. П., Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. — Минск: Наука и техника, 1975. — 464 с.
12. Косяченко Л. А., Основы интегральной та волоконной оптики. Навчальний посібник. — Чернівці: Рута, 2004. — 348 с.