

УДК 621.315.592; 535.37

М.М. Сльотов¹, І.І. Герман¹, О.М. Сльотов²
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
¹кафедра оптоелектроніки
²кафедра електроніки і енергетики

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОЇ ДОМІШКИ Ca НА ВЛАСТИВОСТІ II-VI СПОЛУК

© Сльотов М.М., Герман І.І., Сльотов О.М., 2013

M.M. Slyotov, I.I. German, O.M. Slyotov

EFFECT OF Ca ISOVALENT IMPURITY ON PROPERTIES OF II-VI COMPOUNDS

© Slyotov M.M., German I.I., Slyotov O.M., 2013

Досліджено вплив ізовалентної домішки кальцію на електричні та оптичні властивості шарів CdTe, ZnSe. Показано, що домішка Ca спричиняє інверсію електронної провідності та утворення фоточутливих p-n-переходів. Оптичні та люмінесцентні властивості свідчать про формування генераційно-рекомбінаційних процесів у крайовій області.

Ключові слова: селенід цинку, телурид кадмію, ізовалентна домішка, інверсія провідності, крайова люмінесценція.

The effect of Ca isovalent impurity on electrical and optical properties of CdTe, ZnSe layers is studied. It is shown that Ca impurity causes an inversion in electronic conductivity and formation of photosensitive p-n-junctions. Optical and luminescence properties show the presence of generation-recombination processes in near band range.

Key words: zinc selenide, cadmium telluride, isovalent impurity, conductivity inversion, near band luminescence.

Вступ

Однією з задач сучасної твердотільної електроніки є розроблення та виготовлення сенсорів різного типу. Вони мають велике значення у випадку інтегрально-оптичних систем, для яких особливо важливим є добре узгодження властивостей та параметрів джерел випромінювання і фотоприймачів. Для їх виготовлення сьогодні використовується широкий набір напівпровідників. Попередні дослідження показали можливість використання для зазначених цілей II-VI сполук, як більш широкозонних і з високою ймовірністю прямих випромінювальних переходів. Водночас для них залишається актуальним пошук шляхів керування типом і величиною електропровідності та ефективністю генераційно-рекомбінаційних процесів у крайовій області [1]. Один із шляхів вирішення цієї проблеми може бути легування ізовалентною домішкою (ІВД). У випадку ІВД Mg на сполуках CdTe і ZnSe отримано інверсію типу провідності та домінуюче випромінювання у крайовій області. Тому важливим постає завдання з розширення номенклатури ізовалентних домішок та вивчення їх впливу на властивості широкозонних II-VI сполук.

Обговорення результатів досліджень

Досліджувались властивості CdTe і ZnSe легованих ІВД кальцію. Вибір зазначеного матеріалу в якості базового зумовлений можливістю опанування широкої спектральної області, зокрема ближню інфрачервону та видиму. Підкладки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм³ вирізувались з об'ємних кристалів, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Легування проводили відпалом спеціально оброблених підкладок у водних хімічних розчинах кальцію.

Вплив ІВД Са на інверсію типу провідності визначався з досліджень вольт-амперної характеристики (ВАХ), термо-ЕРС та методом термозонда. Оптичні властивості досліджували на універсальній оптичній установці, основними складовими якої є дифракційний монохроматор МДР-23, фотопомножувачі ФЕП-79 і ФЕП-112. Вона давала змогу досліджувати як оптичні відбивання і поглинання, так і фотолюмінесценцію. У першому випадку використовували галогенну лампу ELC/C з монотонним гладким спектром, а для люмінесцентних досліджень – збуджуюче випромінювання азотного лазера ЛГН-21 з довжиною хвилі $\lambda \approx 0,337$ мкм ($h\nu \approx 3,68$ eV). Оптична установка давала змогу вимірювати як за класичною методикою, так і з використанням методу І-модуляції [2].

Базовим підкладам CdTe і ZnSe властивий n-тип провідності, який визначається власними точковими дефектами кристалічної ґратки. Легування ІВД Са зумовлює перерозподіл вказаних дефектів з утворенням домішкових станів. Вони визначають р-тип провідності. Це підтверджується вимірюваннями за допомогою термозонда, а також дослідженнями термо-ЕРС і ВАХ у великому діапазоні значень. Спостерігаються прямі з лінійним характером та симетричністю гілок у випадку мідних омичних контактів. Отримані р-типу шари формують р-n-перехід з базовим матеріалом. Він характеризується коефіцієнтом випрямлення не менше ніж $10^3 - 10^4$ при напрузі $U = 1$ В. Такі бар'єрні структури є фоточутливими. Типові спектри, виміряні за класичною методикою у фотovoltaїчному режимі, наведені на рис. 1.

Вказані спектральні криві добре апроксимуються відомими рівняннями розподілу фотоструму при врахуванні дрейфової і дифузійної компонент. Для вихідного CdTe питомий опір підкладок становить ~ 100 Ом·см, а у випадку ZnSe<Al> (леговані Al при вирощуванні з розплаву) – ~ 10 Ом·см. Дослідження ВАХ отриманих р-n-структур виявили типові залежності фотоструму, величина якого не залежить від оберненої напруги, а визначається тільки інтенсивністю світла.

Дослідження оптичного відбивання R_w дозволило встановити, що внаслідок легування не утворюється на поверхні матеріал іншої природи. Про це свідчать визначені за характерними диференціальними спектрами R'_w величини ширини забороненої зони ($E_g = 1,5$ eV для CdTe:Ca, $E_g = 2,7$ eV для ZnSe<Al>:Ca) легованого і нелегованого матеріалу, а також значення спин-орбітального розщеплення валентної підзони ($D_{so} \approx 0,9$ eV для CdTe:Ca, $D_{so} \approx 0,45$ eV для ZnSe<Al>:Ca).

Для легованих ІВД Са шарів характерна інтенсивна крайова люмінесценція. Її квантова ефективність становить $\sim 25 - 35$ %. Зауважимо, що на вихідних нелегованих кристалах CdTe воно взагалі не спостерігається, а у випадку вихідного ZnSe<Al> спостерігається домінуюча зелена смуга ($h\nu \approx 2,15$ eV), яка визначається рекомбінацією на асоціативних центрах ($Al_{Zn}^+ V_{Zn}''$), рис. 2. Смуга у синьо-блакитній області характеризується малою інтенсивністю.

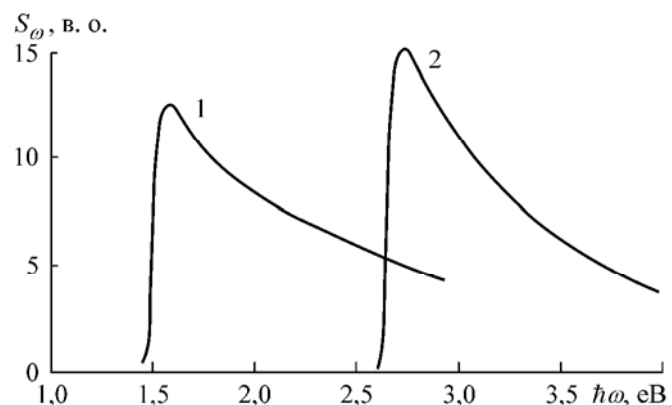


Рис. 1. Спектри фоточутливості р-n-структур на основі CdTe:Ca (1) і ZnSe<Al>:Ca (2). $T = 300$ K

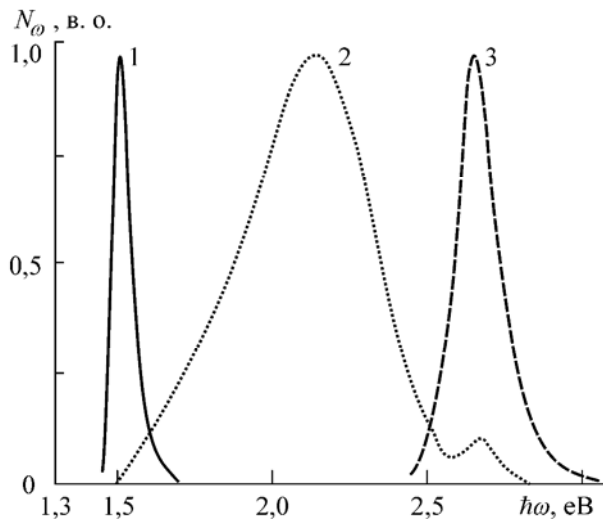


Рис. 2. Нормовані спектри фотолюмінесценції шарів CdTe:Ca (1), ZnSe<Al> (2) і ZnSe<Al>:Ca (3). $T = 300\text{ K}$

Вона визначається міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Така природа випромінювання є характерною особливістю люмінесценції шарів, легованих ІВД Са. Важливим при цьому є добра узгодженість спектрів такого крайового випромінювання і домінуючої фоточутливості утворених р-п-переходів. Це є основою для подальших досліджень можливості виготовлення оптоелектронних приладів на їх основі.

Висновки

Отже, легування ізовалентною домішкою дає змогу змінювати тип і величину електропровідності. Утворені шари р-типу формують р-п-перехід, фоточутливість якого визначається величиною освітлення. Спектр люмінесценції легованих кальцієм шарів CdTe:Ca і ZnSe:Ca визначається рекомбінаційними процесами за участю зв'язаних екситонів і міжзонними переходами. Спектральні області крайового випромінювання і максимальної фоточутливості добре узгоджуються.

1. Махній В.П. і др. Перспективи використання широкозонних ІІ-VІ сполук в короткохвильовій сенсоріці / В.П. Махній, Л.І. Архілюк, В.І. Гривул, В.В. Мельник, М.М. Сльотов, Б.М. Собищанський, І.В. Ткаченко // *Sensor Electronic and Microsystem Technologies*. – 2006. – Vol. 3. – P. 30–34.
2. Makhniy V.P. and etc. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, E.V. Stets, I.V. Tkachenko, V.V. Gorley, P.P. Horley // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 450. – P. 222–225.
3. Koh Era Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation / Koh Era, D.W. Langer // *J. Luminescence*. – 1970. – Vol. 1–2. – P. 514–527.

Внаслідок легування така смуга стає високоефективною і визначає випромінювання у короткохвильовій області. При цьому люмінесценція у зеленій області спектра зазнає гасіння. Відповідні спектри наведені на рис. 2. Характерними для них є такі властивості: а) положення максимуму $h\nu_m$ залежить від інтенсивності збудження L ; б) інтенсивність випромінювання визначається у відповідності до закону $I \sim L^{1.5}$. Вони притаманні екситонній люмінесценції при непружній екситон-електронній взаємодії [3].

Дослідження за допомогою І-модуляції виявили, що окрім домінуючої смуги випромінювання зв'язаних екситонів, також формується друга складова.