

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

УДК 621.315.592; 535.37

ВИКОРИСТАННЯ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ У ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Сльотов⁺, О. М. Сльотов⁺⁺, К. С. Уляницький

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221
⁺MSlyotov@mail.ru, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

ВИКОРИСТАННЯ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ У ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Сльотов, О. М. Сльотов, К. С. Уляницький

Анотація. Досліджено можливість отримання сенсорів на основі твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$. Встановлено, що дифузія складової Mg дозволяє істотно змінювати електричні, фотоелектричні та люмінесцентні властивості $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Дифузійним шарам властива інверсія типу провідності і формування ними *p-n*-переходу з базовим матеріалом. Ізовалентний характер легуючої домішки зумовлює отримання у крайовій області високої фоточутливості і фотолюмінесценції зі зовнішнім квантовим виходом 8-10 %.

Ключові слова: ізовалентна домішка, оптичне відбивання, фоточутливість, фотолюмінесценція

USING OF $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ IN PHOTODETECTORS

М. М. Slyotov, A. M. Slyotov, K. S. Ulyanitskiy

Abstract. The possibility of sensors based on $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ solid solution has been investigated. It was found that the diffusion of Mg component can significantly change the electrical, photoelectric and luminescent properties of $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Diffusion layers are characterized by inversion of conductivity type and caused the formation of *p-n*-junction with the base material. Isovalent character of dopant

predetermines an obtaining in the edge range of high photosensitivity and photoluminescence with quantum efficiency of 8-10%.

Keywords: isovalent impurity, optical reflection, photosensitivity, photoluminescence

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ В ФОТОСЕНСОРАХ

М. М. Слёттов, А. М. Слёттов, К. С. Ульяницкий

Аннотация. Исследована возможность получения сенсоров на основе твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$. Установлено, что диффузия составляющей Mg позволяет существенно изменять электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Диффузионным слоям присуща инверсия типа проводимости и формирование ими p - n -перехода с базовым материалом. Изовалентный характер легирующей примеси обуславливает получение в краевой области высокой фоточувствительности и фотолюминесценции с внешним квантовым выходом 8-10 %.

Ключевые слова: изовалентная примесь, оптическое отражение, фоточувствительность, фотолюминесценция

На даний час важливу роль у приладах сенсорики відіграють різного типу прилади на основі II-VI сполук. Особливу увагу серед них привертають телуриди, а особливо CdTe, як один з базових напівпровідників для виготовлення детекторів оптичного та іонізуючого випромінювання [1]. До того ж, все більшого значення набувають сульфоселеніди і телуриди магнію, оскільки їх ширина забороненої зони E_g охоплює мало вивчений ультрафіолетовий (УФ) діапазон, зокрема для MgTe – $E_g = 3,49$ еВ при 300 К. Попередні дослідження показали можливість отримання на їх основі гама-детекторів [2]. У зв'язку з цим важливіми постають дослідження можливостей використання для виготовлення сенсорів твердих розчинів у системі CdTe-MgTe. Варіація в них вмісту компонентів Mg і Cd дозволить змінювати властивості і параметри матеріалу та розширить номенклатуру сенсорів. Важливу роль при формуванні в них бар'єру відіграє легуюча домішка. Показано [3, 4], що у випадку бінарних сполук CdTe, ZnSe, ZnO можливо істотно змінювати властивості базової речовини легуванням изовалентною домішкою (ІВД). Тому актуальним постає вивчення впливу ІВД Mg на властивості твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$.

Твердий розчин у системі CdTe-MgTe вирощувався за класичним методом Бріджмена. Досліджувані кристали $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ характеризуються n -типом провідності і питомим

опором $\rho \sim 10^8$ Ом·см. Для досліджень їх властивостей вирізалися підкладки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм і проводилася їх механічна і хімічна обробка. Легування изовалентною домішкою Mg проводилося методом ізотермічного відпалу у парі магнію підкладок $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах.

Досліджувались електричні, оптичні, люмінесцентні та фотоелектричні властивості вихідного нелегованого спеціально твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ і легovanого ІВД Mg. Оптичне поглинання, відбивання і люмінесценція вивчалися на універсальній спектральній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням методу λ -модуляції [5]. Основними складовими слугували диференційний монохроматор МДР-23, фотопомножувач ФЕП-79, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 з довжиною хвилі збуджуючого випромінювання $\lambda \sim 0,337$ мкм ($\hbar\omega \sim 3,68$ еВ). Вимірюваний сигнал реєструвався за допомогою системи синхродетектування. На відповідній частоті λ -модуляції Ω така система дозволяла реєструвати диференціальні спектри першої похідної базового розподілу оптичного сигналу [6]. Електричні, фотоелектричні та вольт-амперні характеристики досліджувалися за відомими класичними методиками [7].

Можливість використання матеріалу у сенсориці багато у чому визначається типом і параметрами зонної структури. Оскільки внаслідок легування ІВД Mg утворювався тонкий дифузійний шар, то для виключення можливого накладання його властивостей і об'єму кристалу досліджувалось оптичне відбивання R'_ω . Воно виявляє властивості матеріалу внаслідок оптичних процесів, що відбуваються у приповерхневому шарі [8]. Їх особливості яскраво проявляють себе при використанні модуляційних методів. Тому досліджувалось λ -модульоване оптичне відбивання R'_ω , рис. 1. На диференціальній кривій відбивання базового матеріалу спостерігається головна особливість при енергії фотонів 1,80 еВ. В області $\hbar\omega \sim 2,70$ еВ виявляє себе другий екстремум. Їх різниця значень енергій 2,7-1,8 еВ становить 0,9 еВ і вона узгоджується з відомим значенням спин-орбітальної взаємодії у CdTe і MgTe [9]. Це вказує на те, що оптичні властивості досліджуваного твердого розчину визначаються як міжзонними, так і переходами за участю відщепленої внаслідок спин-орбітальної взаємодії валентної підзони, вставка (а) на рис. 1. Такий характер процесів вказує на кубічну структуру утвореного розчину, а величина $E_g = 1,80$ еВ характеризує його склад – $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$.

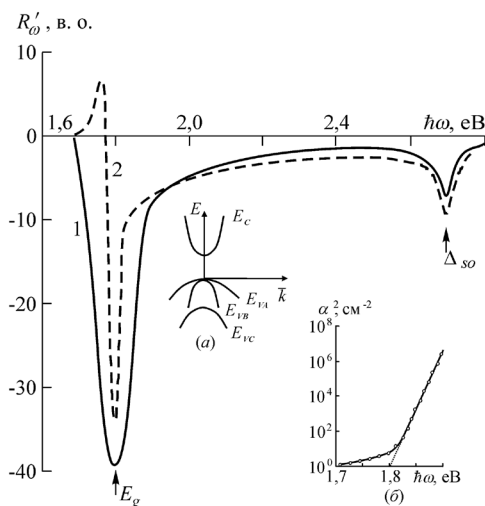


Рис. 1. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ (1) і легованих Mg дифузійних шарів (2). На вставках: (а) – енергетична структура у центрі зони Брілюєна; (б) – спектр оптичного поглинання кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. $T = 300$ К.

Досліджувалось також оптичне пропускання T_ω . Воно характеризується типовим для таких досліджень спектральним розподілом, а саме монотонною залежністю T_ω від енергії фотонів $\hbar\omega$ в широкій області $\hbar\omega = 1,1 \div 1,70$ еВ. Це вказує на те, що умови вирощування кристалів забезпечують відсутність неконтрольованих домішок. У діапазоні $\hbar\omega > 1,70$ еВ спостерігається різкий спад інтенсивності пропускання, характерний для довгохвильового краю поглинання. Коефіцієнт поглинання добре апроксимується відомим рівнянням для прямих оптичних переходів, а саме $\alpha = A^*(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A^* – відома постійна. Побудована за широко використовуваною методикою [8] крива в координатах $\alpha^2 \sim \hbar\omega$ характеризується лінійною ділянкою. Її апроксимація до вісі енергій для поглинання на свіже сколотих пластинах товщиною до ~ 50 мкм дає значення $E_g = 1,8$ еВ при 300 К, вставка (б) на рис. 1.

Легування $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ ізовалентною домішкою Mg не впливає на положення вказаних головних особливостей диференціальних кривих оптичного відбивання $R'_\omega - E_g = 1,80$ еВ, $\Delta_{so} = 0,9$ еВ. Разом з тим, спостерігається зменшення півширини спектральної кривої R'_ω в області E_g і формування в ній структурності. Аналогічні властивості мають місце у випадку інших класичних II-VI сполук при легуванні ізовалентною домішкою [10]. Як відомо [11], короткодійний потенціал такої домішки істотно деформує хвильову функцію носіїв заряду таким чином, що максимум її радіальної частини практично співпадає з межею потенціальної ями комірки кристалічної ґратки. За таких умов кулонівський потенціал домішки зумовлює локалізацію носія, внаслідок чого утворюються зв'язані екситони. Цим пояснюється формування характерної особливості на спектрах R'_ω кристалів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ (легованих Mg) при $\hbar\omega \approx 1,78$ еВ, рис. 1, крива 2. Зазначимо, що ізовалентна домішка також може викликати ефект “очищення” вихідного матеріалу [10, 11]. До того ж, при легуванні напівпровідників ізовалентними домішками методом дифузії можливо отримувати їх вміст до $\leq 10^{19}$ cm^{-3} не змінюючи E_g матеріалу, а тільки змінюючи ансамбль власних точкових дефектів (ВТД) [10].

Встановлено, що легування дифузією ізовалентною домішкою Mg спричинює утворення на поверхні базового матеріалу *n*-типу шари *p*-типу. На інверсію електропровідності вказують дослідження термозондом, а також утворення омичного контакту до дифузійних шарів при хімічному осадженні на них мідних контактів загальновідомим методом. Спостерігається лінійність залежності струму від прикладеної напруги, а пряма і обернена гілки симетричні у широкому діапазоні зміни значень електричних параметрів.

Важливим наслідком легування Mg є утворення на $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ *p-n*-переходу. Його вольт-амперна характеристика (ВАХ) узгоджується з класичними залежностями для такого типу бар'єрів, а коефіцієнт випрямлення при $U \approx 1,5$ В становить не менше 10^3 . Утворені *p-n*-структури характеризуються високою fotocутливістю. Їх спектральний розподіл охоплює широкий оптичний діапазон енергії фотонів – $\hbar\omega = 1,7\text{-}3,3$ еВ, рис. 2. Максимум припадає на область $\hbar\omega_m \sim 1,82$ еВ, що узгоджується з визначеною величиною E_g для $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Зміною умов дифузії можливо отримати таку глибину *p-n*-переходу, яка відповідає величині області просторового заряду (ОПЗ) обернено зміщеного бар'єру. За таких умов спостерігається істотне збільшення fotocутливості (4-5 рази) без зміни характеру спектра внаслідок відповідних умов фотогенерації електронно-діркових пар і підвищення ефективності їх розділення на окремі носії заряду. Також не виключається вплив якості поверхні внаслідок істотного зменшення швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів, зумовлених ефектом "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою [11]. Зазначимо, що звичайна термообробка $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ за будь-яких умов не дозволяє отримати *p-n*-перехід, а тільки при легуванні Mg. Тому важливим постає проведення у подальшому окремих досліджень впливу вказаних вище факторів і технологічних умов на величину fotocутливості.

Вплив ІВД Mg на приповерхневу область виявляє себе не тільки через електричні, фотоелектричні та оптичні R'_ω характеристики, але і через формування інтенсивної фотолюмінесценції. Проведена за відомою методикою [12]

оцінка квантової ефективності η дозволила встановити її величину, яка складає $\eta \sim 8\text{-}10\%$ при 300 К. Зазначимо, що на нелегованих вихідних зразках фотолюмінесценція не спостерігалась навіть при температурі рідкого азоту (77 К).

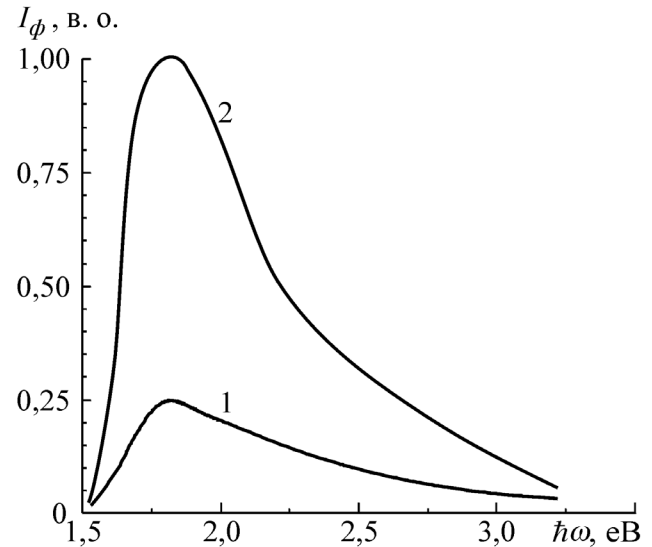


Рис. 2. Спектри fotocутливості *p-n*-структур на основі $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ при умовному часі дифузії t_1 (1) та t_2 (2).

Для отриманої ефективної фотолюмінесценції (ФЛ) характерні наступні особливості. По-перше, вона спостерігається у крайовій області при $\hbar\omega \approx 1,7\text{-}1,95$ еВ. По-друге, максимум спектра випромінювання припадає на $\hbar\omega_m = 1,79$ еВ, рис. 3. Його положення близьке до величини $E_g = 1,8$ еВ $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Вказані характерні риси також спостерігаються у випадку легування ізовалентними домішками інших широкозонних сполук [3, 10]. Проведені дослідження дозволили встановити, що спектр фотолюмінесценції дифузійного шару $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ формується двома основними смугами у відповідних областях енергії фотонів. У діапазоні $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається смуга, півширина якої $\hbar\omega_{1/2}$ становить $\sim 1,5$ кТ. Положення максимуму не залежить від рівня збудження L , а тільки від температури відповідно до температурної залежності ширини забороненої зони. Розподіл інтенсивності добре апроксимується аналітичним виразом, що описує міжзонну випромінювальну рекомбінацію [3, 4, 13].

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

де N_{ω} – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій $\hbar\omega$, k – стала Больцмана, T – температура. Отже, механізм люмінесценції легованих Mg дифузійних шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ в області $\hbar\omega \geq E_g$ визначається міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Це стає можливим внаслідок вище вказаного ефекту “очищення” матеріалу дифузією ІВД Mg.

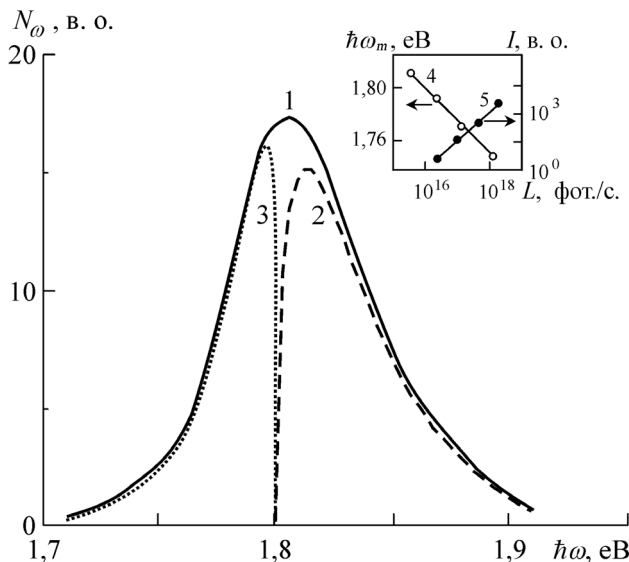


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції дифузійних шарів розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ (1) та його складові смуги зумовлені міжзонним випромінюванням (2) і анігіляцією зв’язаних екситонів (3). На вставці – залежність положення максимуму (4) та інтенсивності (5) від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

У діапазоні енергій фотонів $\hbar\omega < E_g$ властивості випромінювання принципово відрізняються від міжзонної рекомбінації. По-перше, максимум смуги випромінювання зазнає зсуву в область менших енергій при збільшенні L . По-друге, інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1,5}$. По-третє, форма смуги характеризується асиметричністю з різким спадом I в області енергій фотонів більших за максимум $\hbar\omega > \hbar\omega_m$ і повільним зменшенням інтенсивності при енергіях $\hbar\omega < \hbar\omega_m$. Такі особливості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [14]. Оскільки досліджувані шари характери-

зуються дірковою провідністю, то ними у даному випадку є дірки.

Подальший аналіз властивостей і особливостей природи екситонів являються предметом окремих самостійних досліджень оптичних властивостей легованих ІВД Mg шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Проте важливим для практичного використання результатом є можливість отримання ефективного випромінювання у крайовій області, спектр якого добре корелює зі спектральною фоточутливістю p - n -переходів, виготовлених при легуванні магнієм $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$. Це може бути важливим предметом подальших досліджень можливості отримання різних за функціональним призначенням приладів сенсорики.

Таким чином, легування твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ одним із компонентів Mg методом дифузії, дозволяє істотно зменшити вплив дефектів кристалічної ґратки внаслідок відомого ефекту “очищення” матеріалу ізовалентною домішкою. Це підтверджується диференціальними спектрами оптичного відбивання R'_{ω} утворених дифузійних шарів $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$, яким притаманний p -тип провідності. Такі дифузійні шари формують p - n -перехід з базовим матеріалом електронної провідності з коефіцієнтом випрямлення 10^3 . Він характеризується високою фоточутливістю у крайовій області спектра поглинання внаслідок істотного покращення умов фотогенерації електронно-діркових пар. Легування дифузією Mg потрібного розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ також дозволяє отримати крайову люмінесценцію з квантовою ефективністю 8-10 %. Вона формується внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду і анігіляції зв’язаних екситонів. Области фоточутливості та люмінесценції матеріалу $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}:\text{Mg}$ добре корелюють між собою.

Список використаної літератури

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. – Київ: Іван Федоров. – 2000. – 198 с.
2. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement. Fourth edition. – New Jersey: Wiley. – 2010. – 830 P.
3. М.М. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyota

tov, V.V. Kosolovskiy Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2014. – 73(10). – P. 909-914.

4. М.М. Слётон, В.В. Косоловский, А.М. Слётон, К.С. Ульяницкий Сенсоры с изовалентными примесями // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2011. – Т. 2 (8), №2. – С. 76-80.

5. 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.

6. 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.

7. Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. – К.: Вища школа, 1988. – 232 с.

8. Pankove J.I. Optical Processes In Semiconductors. – New Jersey: Englewood Cliffs Inc. Prentice-Hall, 1971. – 422 p.

9. Sadao Adachi Properties of Semiconductor

Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. – New Jersey: Wiley. – 2009. – 422 P.

10. Махний В.П., Слётон М.М., Демич Н.В., Слётон А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // *Международ. науч. конф.* – Минск. – 2005. – 1. – С. 385-387.

11. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). – М.: Физматлит, 2004. – 432 с.

12. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shteplyuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – V.122, №6. – P. 1039-1041.

13. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника, 1975. – 464 с.

14. 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.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2014 р.