

УДК 651.315.592; 535.37

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОЇ ДОМІШКИ СА НА ВЛАСТИВОСТІ ZNSE<AL>

М. М. Сльотов

Доктор фізико-математичних наук, професор*

E-mail: MSlyotov@mail.ru

І. І. Герман

Кандидат фізико-математичних наук, асистент*

E-mail: ivankager@rambler.ru

О. М. Сльотов

Кандидат фізико-математичних наук, асистент

Кафедра електроніки і енергетики**

E-mail: LSlyotov@rambler.ru

В. В. Косолювський*

E-mail: VKosolovski@rambler.ru

*Кафедра оптоелектроніки**

**Чернівецький національний університет

ім. Юрія Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012

Досліджено властивості легованих ізовалентною домішкою Са шарів на основі ZnSe<Al> і можливості їх практичного використання. Встановлено, що легування ізовалентною домішкою дозволяє отримувати низькоомні шари р-типу провідності на базовому матеріалі електронної провідності. Вони характеризуються високоефективною люмінесценцією в крайовій області і утворюють фоточутливі р-п-переходи

Ключові слова: селенід цинку, ізовалентна домішка кальцію, люмінесценція, фоточутливість

Исследованы свойства легированных изовалентной примесью Са слоев на основе ZnSe<Al> и возможности их практического использования. Установлено, что легированием изовалентной примесью можно получить низкоомные слои р-типа проводимости на базовом материале с электронной проводимостью. Они характеризуются высокоэффективной люминесценцией в краевой области и образуют фоточувствительные р-п-переходы

Ключевые слова: селенид цинка, изовалентная примесь кальция, люминесценция, фоточувствительность

1. Вступ

Селенід цинку на даний час залишається одним з найбільш перспективних матеріалів твердотільної електроніки [1]. Базові параметри ZnSe дозволяють виготовляти на його основі різного типу сенсори. Проте проблемою залишається отримання таких властивостей селеніду цинку, які б дозволяли виготовляти прилади на короткохвильову область (світлодіоди, фотоприймачі). До того ж, крім високої ефективності генераційно-рекомбінаційних процесів важливим також постає питання узгодженості спектрів люмінесценції та фоточутливості.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Вказані актуальні завдання вирішуються як шляхом добору умов синтезу монокристалів [2] і епітаксійних плівок [3], так і пошуком легуючих матеріалів для широко використовуваного ZnSe [4]. Для цього широко використовуються класичні процеси іонної імплантації та дифузії різних речовин періодичної системи [5]. Отримання необхідних властивостей головним чином здійснюється шляхом використання елементів I, III, V та VII груп періодичної системи. Показано, що добір відповідних домішок дозволяє змінювати оптичні, люмінесцентні та електрофізичні властивості вихідного матеріалу. Разом з тим, кожна з зазначених домішок не вирішує проблеми комплексної зміни властивостей

селеніда цинку. Зокрема, залишається важливим вирішення проблеми інверсії вихідного n-типу провідності ZnSe. Також використовувані домішки не сприяють отриманню інтенсивного випромінювання при 300 К у мало опанованій синьо-блакитній області оптичного спектра. Зважаючи на велику ширину забороненої зони ZnSe ($E_g = 2,7$ eV) і його прямозонність постає актуальним пошук таких легуючих домішок, які б комплексно вирішували проблему зміни типу провідності з одночасним отриманням високоефективного крайового випромінювання. Останнє є актуальним з точки зору подальшого практичного використання при виготовленні електронних приладів.

3. Формування мети і задач

На даний час для отримання необхідних для практичного використання властивостей ZnSe в якості легуючої домішки широко використовуються елементи третьої групи. Вони забезпечуються широке варіювання функціональних можливостей базового матеріалу, внаслідок високої розчинності легуючих домішок. Зокрема, при введенні домішки Al у розплав при випрошуванні кристалів методом Чохральського істотно зменшується питомий опір матеріалу з $\sim 10^{10}$ Ом-см до $\sim 10^{-1}$ Ом-см. Це дозволяє такий матеріал широко використовувати у різного типу детекторах і приладах [6]. Разом з тим, продовжує активно досліджуватися можливість інверсії вихідної електронної провідності. Як

показали попередні дослідження, шари р-типу провідності можна отримувати при легуванні ізовалентною домішкою (ІВД) магнію [7]. При цьому вони стимулюють інтенсивну крайову люмінесценцію. Метою даної роботи є розширення номенклатури легуючих ІВД і дослідження впливу, зокрема кальцію, на властивості низькоомного ZnSe<Al> і визначення можливостей отримання на ньому випромінюючих та фоточутливих структур.

4. Властивості ZnSe<Al>, легованого ізовалентною домішкою Са

В якості базового матеріалу використовувався ZnSe, легований домішкою алюмінію при вирощуванні кристалів із розплаву. З них вирізалися підкладки типорозміром 4x4x1 мм³, які проходили механічну і хіміко-динамічну обробку. Електропровідність базових підкладок з омичними контактами була не менше 10⁻¹ Ом·см. Відмітимо, що тип електропровідності надійно контролювався за класичним методом термозонда і з досліджень ефекту Холла. Також контролювалися оптичні і люмінесцентні властивості базового матеріалу і впливу на них легуючої ізовалентної домішки. За ними показано висока якість як вихідного використовуваного матеріалу, так легованого ІВД кальцію. Дослідження вказаних властивостей проводилися на універсальній оптичній установці. Вона дозволяла здійснювати вимірювання спектрів випромінювання, оптичного поглинання і відбивання як за відомими класичними методиками, так і з використанням λ-модуляції [8]. При дослідженнях оптичних спектрів в якості джерела випромінювання використовувалася галогенна лампа з неперервним спектром випромінювання, а у випадку люмінесценції – азотний лазер ЛГН-21 з λ ≈ 0,337 мкм. Відповідні спектри люмінесценції будувалися у координатах кількість фотонів одиничному інтервалі енергії N_ω від енергії квантів випромінювання ħω.

Проведені дослідження базових кристалів ZnSe<Al> виявили високу ефективність їх люмінесценції в жовто-зеленій області з максимумом відповідного спектра при енергіях фотонів ħω ≈ 2,15 eV, рис. 1, крива 1.

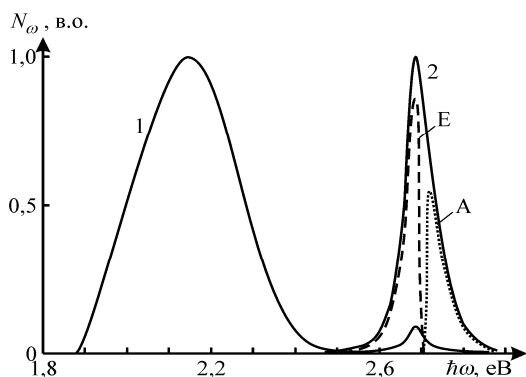


Рис. 1. Нормовані залежності інтенсивності фотолюмінесценції N_ω від енергії фотонів ħω вихідних кристалів ZnSe<Al> (1) і поверхневих шарів ZnSe<Al>:Ca (2)

З метою контролю впливу легування на властивості базового матеріалу також проводилися дослідження спектрів його оптичного поглинання і відбивання. За ними було визначено ширину забороненої зони E_g = 2,7 eV (вихідного ZnSe<Al>) та величину спин-орбітальної взаємодії ΔS₀ ≈ 0,45 eV, рис. 2. Отримані значення корелюють з літературними даними [4, 5], що свідчить про достатньо високу структурну досконалість обраного матеріалу.

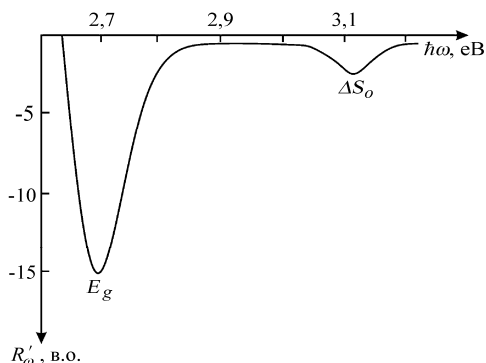


Рис. 2. Залежність λ-модульованого оптичного відбивання R'_ω ZnSe<Al> від енергії фотонів ħω

Як відомо [9], легуюча домішка алюмінію у селеніді цинку зумовлює формування в катіонних вузлах кристалічної ґратки базового матеріалу відповідних донорних центрів заміщення Al_{Se}⁺. Вони утворюють з двозарядними вакансіями цинку V_{Zn}²⁺, як акцепторними станами, донорно-акцепторні пари V_{Zn}²⁺Al_{Se}⁺. Випромінювальні переходи на утворених ними асоціативних центрах формують широкий спектр люмінесценції з максимумом на ħω ≈ 2,15 eV [4, 9].

Легування ІВД Са проводилися шляхом термічної обробки ZnSe<Al> у розчині Ca(NO₃)₂. За таких умов утворюється поверхневий шар р-типу електропровідності. Він характеризується інтенсивною фотолюмінесценцією (ФЛ) у крайовій області при ħω_m ≈ 2,68 eV, рис. 1, крива 2. При цьому має місце гасіння ФЛ в жовто-зеленій області спектра. Проведене оцінювання квантової ефективності короткохвильового випромінювання ZnSe<Al>:Ca шляхом його зіставлення з відомою ефективністю у випадку GaAs (~ 100 %) і врахування спектральної чутливості установки дозволило визначити її величину. Вона становить ~ 12-15 % проти незначного за ефективністю ~ 0,08 % випромінювання у синьо-блакитній спектральній області базових нелегованих кристалів. При цьому проведено легування не спричиняє утворення твердих розчинів чи інших речовин, про що свідчать дослідження оптичного поглинання і відбивання. За ними також отримуються характерні для селеніда цинку оптичні спектри, наведені на рис. 2.

Проведені дослідження можливої природи ефективного крайового випромінювання ZnSe<Al>:Ca дозволили встановити, що воно формується двома основними смугами, рис. 1. Домінуюча з них смуга E з максимумом при ħω_m ≈ 2,68 eV спостерігається в області ħω ≤ E_g. Вона характеризується властивостями, серед яких основними є: а) залежність інтенсивності I від рівня фотозбудження L у відповідності до закону I ~ L^{1,5}; б) максимум спектра випромінювання змі-

щуться зі збільшенням L в область менших енергій квантів. Такі особливості смуги E є характерними для анігіляції зв'язаних екситонів при їх розсіянні на вільних носіях заряду [10]. Вказані властивості наведені на рис. 3.

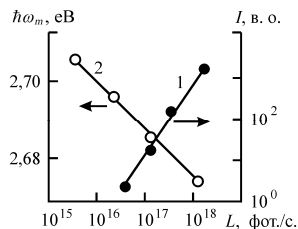


Рис. 3. Залежність інтенсивності I випромінювання складової смуги E (1) та положення її максимуму $\hbar\omega_m$ (2) від рівня фотозбудження L ; $T = 300$ К

У цілому спектр ФЛ шарів $ZnSe<Al>:Ca$ також охоплює область енергій фотонів $\hbar\omega > E_g$. У цій області спостерігається друга смуга А ФЛ, рис. 1. Оскільки оптичне поглинання і відбивання не виявили утворення іншої речовини внаслідок легування ІВД Ca , то найбільш імовірним поясненням може бути випромінювання внаслідок міжзонних переходів вільних носіїв заряду. Таке припущення однозначно підтверджується результатами зіставлення експериментальних результатів з аналітичними розрахунками, проведеними за відомим виразом для міжзонної рекомбінації [11]:

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

де k – стала Больцмана, T – температура дослідів (300 К).

Отже, важливим результатом, отриманим внаслідок легування ізовалентною домішкою кальцію, є як формування екситонного домінуючого випромінювання, так і інтенсивної міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду. Остання має істотний внесок в сумарне крайове випромінювання.

Важливим результатом легування кальцієм $ZnSe<Al>$ є утворення шарів р-типу провідності, про що свідчать результати досліджень термозондом. Вони формують з базовим матеріалом р-п-структури. Типова вольт-амперна характеристика такого типу структури наведено на рис. 4.

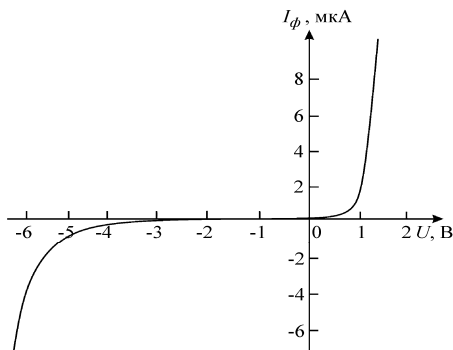


Рис. 4. Залежність темного струму I_{ϕ} р-п-переходу на основі $ZnSe<Al>:Ca$ від прикладеної напруги U

Коефіцієнт випрямлення становить не менше 10^4 при $U \approx 0,8$ В. До того ж, такі структури є фоточутливими. Їх обернений фотострум не залежить від прикладеної напруги, а визначається тільки інтенсивністю опромінення (рис. 5).

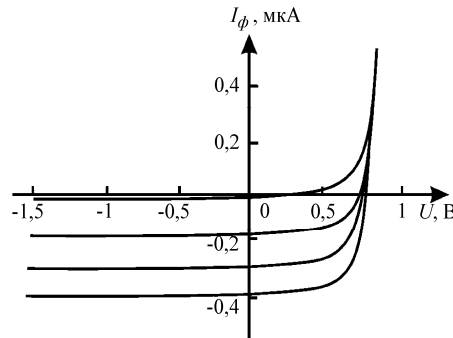


Рис. 5. Залежність оберненого фотоструму від інтенсивності опромінення

Спектр фоточутливості охоплює широкий діапазон енергій фотонів $\hbar\omega \sim 2,64-3,42$ еВ, включаючи ультрафіолетову область, (рис. 6).

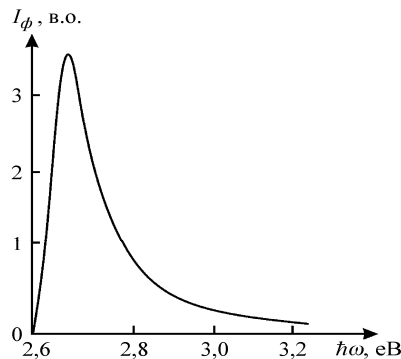


Рис. 6. Залежність фотоструму I_{ϕ} р-п-переходу на основі $ZnSe<Al>:Ca$ від енергії фотонів $\hbar\omega$

Положення максимуму припадає на значення енергії 2,689 еВ і добре узгоджується зі спектром ефективної крайової ФЛ шарів $ZnSe<Al>:Ca$.

Така кореляція спектральних характеристик може бути важливим підґрунтям для подальших робіт щодо пошуку технологічних умов виготовлення і розробки конструкції можливих оптоелектронних систем за участю фотоприймача і випромінювача на основі $ZnSe<Al>:Ca$.

5. Висновки

Легування ізовалентною домішкою кальцію зумовлює формування інтенсивної люмінесценції у синьо-блакитній області спектра. Його квантова ефективність становить $\sim 12-15\%$ при 300 К. Природа такого крайового випромінювання визначається двома основними фізичними процесами – міжзонними переходами вільних носіїв заряду і рекомбінації зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів. Вони спостерігаються при кімнатних температурах, що робить

можливим практичне використання легованого ізовалентною домішкою кальцію ZnSe<Al>. При цьому легування ізовалентною домішкою кальцію дозволяє отримати на поверхні базового ZnSe<Al> низькоомні шари р-типу провідності. Вони формують з вихідним матеріалом р-п-перехід.

Його коефіцієнт випрямлення становить не менше 10^4 . Отримані структури є фоточутливими у діапазоні енергії квантів 2,64-3,42 еВ, який охоплює малопановану ультрафіолетову область. Оптичні спектри люмінесценції і фоточутливості легованої Са сполуки ZnSe<Al> добре узгоджується у крайовій області.

Література

1. Морозова, Н. К. Селенид цинка. Получение и оптические свойства [Текст] / Н. К. Морозова. – М.: Металлургия, 1992. – 70 с.
2. Абрикосов, Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе [Текст] / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая и др. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
3. Калинин, И. П. Эпитаксиальные пленки соединений АІІВVI [Текст] / И. П. Калинин, В. Б. Алексовский, А. В. Симашкевич. – Ленинград. Изд-во Ленинград. ун-та, 1978. – 310 с.
4. Недеогло, Д. Д. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка [Текст] / Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 150 с.
5. Баранский, П. И. Полупроводниковая электроника. Справочник [Текст] / П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. – К.: Наукова думка, 1975. – 704 с.
6. Рыжиков, В. Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений АІІВVI. Получение, свойства, применение [Текст] / В. Д. Рыжиков. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 125 с.
7. Слетов, М. М. Краевая люминесценция селенида цинка, легированного изовалентной примесью магния [Текст] / М. М. Слетов // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27(2). – С. 48-50
8. Makhniy, V. P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters [Text] / 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.
9. Медведев, С. А. Физика и химия АІІВVI [Текст] / Под ред. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
10. Koh Era. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation [Text] / Era Koh, D. W. Langer // J. Luminescence. – 1970. – Vol. 1-2. – P. 514-527.
11. Грибковский, В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках [Текст] / В. П. Грибковский. – Минск: Наука и техника, 1975. – 464 с.