

© 1999р. В.П.Махній, В.Є.Баранюк, Я.М.Барасюк, М.В.Демич,  
О.В.Махній, В.В.Мельник, Б.М.Собіщанський

Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

## БАР'ЄРНІ ДЕТЕКТОРИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ ШИРОКОЗОННИХ II-VI СПОЛУК

Приведені результати досліджень випростовуючих структур на основі халькогенідів кадмію і цинку з точки зору їх використання як фотодіодів, сонячних елементів і детекторів іонізуючих випромінювань. Для їх створення запропоновані нетрадиційні методи реакцій твердофазного заміщення та модифікації поверхні базових підкладінок. Розглянуті основні параметри конкретних приладів та пристроїв, в яких використовуються розроблені діодні структури.

The results of researches of barrier structures on a basis cadmium and zinc chalcogenides are presented from the point of view of their using as photo diodes, solar cells and X-ray detectors. For their creation the untraditional methods of solid state substitution and updating of a surface base substrate are offered. The basic parameters of specific devices, in which are used developed barrier structure are considered.

### Вступ

В останні роки зростає потреба у напівпровідникових детекторах (НД) електромагнітного випромінювання, які б допускали експлуатацію у жорстких умовах. Насамперед це стосується приладів для реєстрації ультрафіолетового й іонізуючого випромінювань. Інтерес до них викликаний погіршенням екологічних умов та більш широким використанням цих спектральних діапазонів у науці, техніці та народному господарстві. Особливе місце серед НД займають сонячні елементи як екологічно чисті джерела електричної енергії. Перспективними матеріалами для виготовлення зазначених НД є халькогеніди кадмію і цинку, ширина забороненої зони  $E_g$  яких лежить у діапазоні 1,5÷3,7 еВ [1]. Крім того, вони мають більш високі температури експлуатації та радіаційну стійкість порівняно з елементарними напівпровідниками та III-V сполуками [2,3]. Основою НД можуть бути як об'ємні кристали або плівки (резистивні детектори) так і структури з випростовуючим бар'єром на їх основі. Бар'єрні детектори мають ряд суттєвих переваг перед резистивними [4], які й визначають їх перспективність. Разом з тим переважаюча монополярна провідність (за винятком CdTe) і неузгодженість параметрів кристалічних ґраток обмежують створення *p-n*-гомо- та гетеропереходів відомими технологічними методами [5]. У даній роботі розглядаються декілька нетрадиційних способів

виготовлення випростовуючих структур і параметри конкретних бар'єрних детекторів на їх основі.

### Методи створення бар'єрних структур

Базовими підкладінками служили монокристали *n*-CdTe, *p*-ZnTe, *n*-CdS, *n*-ZnSe та *n*-ZnS з питомим опором 1-50 Ом·см при 300 К. Кристали CdS і ZnSe легувались у процесі вирощування ізовалентною домішкою Te, яка значно підвищує ефективність радіolumінесценції і радіаційну стійкість цих матеріалів [6]. Анізотипні гетеропереходи (ГП) створювались методом реакцій твердофазного заміщення. Він дозволяє створювати одно- та багатошарові гетероструктури з низькою концентрацією дефектів на межі поділу між будь-якими представниками II-VI сполук [7]. Встановлено, що модифікація поверхні підкладінок перед нанесенням випростовуючого контакту підвищує потенціальний бар'єр [8], а також усуває мікроплазмовий пробій [9,10] структур типу метал-напівпровідник. Вибір певних технологічних умов дозволив також створити ГП з *p-i-n*-структурою, в яких досягається значне внутрішнє підсилення фотоструму [11,12]. Використання кожного з цих методів окремо та у відповідних комбінаціях допускає значну варіацію властивостей випростовуючих бар'єрів і приводить до розширення функціональних можливостей бар'єрних детекторів на їх основі.

Розглянемо основні параметри конкретних приладів та пристроїв в яких використовуються діодні структури, які виготовлялись зазначеними технологічними методами.

**Фотодіоди**

Основними параметрами фотодіодів (ФД) є: область спектральної чутливості  $\Delta\lambda$ , яка обмежена довжинами хвиль, при яких монохроматична струмова чутливість  $S_\lambda$  складає 0,1 від її максимального значення; виявна здатність  $D^*$ ; інерційність  $\tau$ . ФД знаходились у стандартних корпусах напівпровідникових фотоприймачів з вікном, яке прозоре для падаючого випромінювання. Параметри, які приведені у таблиці 1, визначені при освітленні з боку напівпрозорого металевого контакту або більш широкозонного компонента ГП.

Експериментальні значення  $\tau$  у вентиляльному режимі включення при навантажувальному опорі 1 кОм і площі ФД біля 0,1 см<sup>2</sup> не перевищують 10<sup>-6</sup> с. Прикладена до *p-i-n*-структури обернена напруга зменшує  $\tau$  майже на порядок. Виявна здатність не менша 10<sup>13</sup> Вт<sup>-1</sup>·см·Гц<sup>1/2</sup> при 300 К, що дозволяє використовувати дані ФД як порогові фотоприймачі для відповідних спектральних областей.

ФД на основі контактів Ni-ZnS мають коефіцієнт використання сонячного випромінювання AM1,5 менший 0,001. Це дозволяє реєструвати слабкі потоки УФ-випромінювання на фоні потужних засвіток видимого спектрального діапазону. Спектр фоточутливості діодів Ni-ZnSe повністю перекриває біологічно активну область УФ-випромінювання. Використання таких ФД разом з відповідними світлофільтрами дає змогу вилучити три важливих діапазони: бактерицидний (0,20÷0,28 мкм), ерітемний (0,28÷0,32 мкм) та загарний (0,30÷0,43 мкм).

Таблиця 1. Основні параметри одержаних ФД.

Структура	$\Delta\lambda$ , мкм	$S_{\lambda_m}$ , А/Вт	Примітка
Au-CdTe	0,20-0,83	0,4	
Au-CdS	0,20-0,52	0,2	
Ni-ZnSe	0,20-0,47	0,2	
Ni-ZnS	0,20-0,34	0,15	
<i>pZnTe-nZnSe</i>	0,51-0,68	0,3	
<i>nCdTe-pZnTe</i>	0,56-0,83	0,4	
<i>pCdTe-nCdS</i>	0,54-1,0	0,4	
<i>pCdTe-nCdS</i>	0,54-1,0	200	<i>p-i-n</i> -стр. при $V=\pm 50$ В
<i>pCdTe-nCdSe</i>	0,65-0,85	100	<i>p-i-n</i> -стр. при $V=+10$ В
<i>pZnSe-nZnS</i>	0,3-0,47	10	<i>p-i-n</i> -стр. при $V=+10$ В

Таблиця 2. Параметри фотоперетворювачів.

Структура	$V_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$	к.к.д., %
Au-CdTe	0,7	50	0,5	13
<i>pCdTe-nCdS</i>	0,5	25	0,7	9
<i>nCdTe-pZnTe</i>	0,9	10	0,55	5
<i>pZnTe-nZnSe</i>	1,2	5	0,7	4

Розроблені фотодіоди мають досить високу чутливість і великий діапазон лінійності при їх експлуатації у режимі короткого замикання. Подальше підсилення і перетворення сигналу в інформацию, яка зручна для сприймання, відбувається за допомогою стандартних електронних схем.

**Сонячні елементи**

Досягнуті параметри фотоперетворювачів при 300 К в умовах сонячного освітлення AM1,5 приведені у таблиці 2. Тут  $V_{oc}$  – напруга холостого ходу,  $J_{sc}$  – густина струму короткого замикання,  $ff$  – фактор заповнення навантажувальної характеристики, к.к.д. – коефіцієнт корисної дії сонячного елемента. Температурний коефіцієнт зміни к.к.д. таких сонячних елементів не перевищує 3·10<sup>-2</sup> %·К<sup>-1</sup>, що приблизно у чотири рази менше, ніж у кремнієвих [13]. Це особливо важливо при використанні фотоперетворювачів в умовах концентрованого сонячного випромінювання, коли структура сильно нагрівається. Крім того, більш висока радіаційна стійкість II-VI сполук порівняно з Si допускає експлуатацію таких сонячних елементів у відкритому космосі.

Приведені у таблиці 2 значення параметрів отримані без використання спеціальних антивідбиваючих покриттів, оптимізації топології і опору омичних контактів, а також технологічних умов виготовлення структури. Ці факти свідчать про те, що ще існують великі резерви для підвищення к.к.д. перетворення сонячної енергії в електричну.

**Детектори іонізуючих випромінювань**

У даній роботі основна увага приділяється НД типу "сцинтилятор-фотодіод" (СЦ-ФД), що зумовлено низкою причин.

- Кристалам CdS та ZnSe з ізовалентною домішкою телуру притаманна ефективна (15-20% при 300 К [6]) радіолюмінесценція в області їх оптичної прозорості.
- Великий атомний номер забезпечує малі товщини повного поглинання  $I_H$   $\gamma$ -випромінювання, внаслідок чого дані матеріали можуть використовуватись у широкому діапазоні (10<sup>-2</sup>÷10<sup>3</sup>MeV) енергій квантів.

- Ізовалентна домішка сприяє підвищенню температурної та радіаційної стійкості напівпровідників [6].
- Запропонований метод реакцій твердофазного заміщення дозволяє створити фотоприймач безпосередньо на сцинтиляційному кристалі.
- Висока радіаційна стійкість пристрою СЦ-ФД в цілому, оскільки залишкові атоми базового кристалу у виготовленому гетерошарі виступають у ролі ізовалентної домішки.

Комбіновані детектори типу СЦ-ФД на даний час уже знаходять використання, а фотоприймачем у них є Si-фотодіод. Разом з тим, виготовлення такого НД вимагає проведення операцій склеювання, підбору просвітлюючих покриттів тощо. Крім того, у дискретному пристрої важко забезпечити світлозбирання з усіх граней сцинтилятора, що зменшує ефективність детектування. Ці недоліки у певній мірі можна усунути у монолітному пристрої, в якому фоточутлива структура виготовлена безпосередньо на кристалі СЦ. Основні параметри деяких пристроїв СЦ-ФД на базі II-VI сполук, а також реперних СЦ-Si-фотодіод, приведені у таблиці 3. Тут  $\Delta\lambda_{\text{сц}}$  – спектральний діапазон радіолоюмінесценції,  $n_{\text{сц}}$  та  $n_{\text{ш}}$  – показники заломлення кристалу СЦ та вузькозонного компонента ГП. Ступінь узгодження спектрів СЦ та ФД характеризують параметром  $K_{\text{в}}$ , який визначається співвідношенням [6]

$$K_{\text{в}} = \frac{\int_0^{\infty} N_{\lambda} S_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} N_{\lambda} d\lambda},$$

де  $N_{\lambda}$  – спектральний розподіл радіолоюмінесценції,  $S_{\lambda}$  – спектральна чутливість фотоприймача. Коефіцієнт світлозбирання залежить від ступеня обробки поверхні СЦ, співвідношення між  $n_{\text{сц}}$  і  $n_{\text{ш}}$  та коефіцієнта поглинання випромінювання об'ємом СЦ [14]. Для усунення ефекту повного внутрішнього відбивання на межі поділу СЦ-ФД необхідною умовою є виконання нерівності  $n_{\text{ш}} > n_{\text{сц}}$ . Незважаючи на те, що  $n_{\text{Si}} > n_{\text{сц}}$ , величина  $K_{\text{в}} < 1$  (табл. 3), що викликане наявністю повітряного прошарку ( $n_{\text{п}}=1$ ) між кристалом СЦ і Si-фотодіодом. Цей недолік відсутній для монолітної конструкції, оскільки межа поділу знаходиться у глибині базового кристалу і близька до ідеальної завдяки шарам відповідних твердих розчинів [7].

Корисний сигнал  $I_{\text{р}}$  на виході детектора у першому наближенні визначається співвідношенням

$$I_{\text{р}} \sim \eta_{\text{сц}} \eta_{\text{фд}} K_{\text{в}} K_{\text{с}} P,$$

де  $\eta_{\text{сц}}$  – ефективність радіолоюмінесценції,  $\eta_{\text{фд}}$  – квантова ефективність фотоприймача,  $P$  – потужність падаючого випромінювання. Зрозуміло, що для досягнення максимальної чутливості  $D=I_{\text{р}}/P$  необхідно забезпечити максимальні значення всіх параметрів  $\eta_{\text{сц}}$ ,  $\eta_{\text{фд}}$ ,  $K_{\text{в}}$  і  $K_{\text{с}}$  при низькому рівні шумів ФД. Досягнута на даний час дозова чутливість НД (таблиця 3) становить величину біля  $10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>·Р<sup>-1</sup>·год [6,14-16]. Використання фотоприймача з *p-i-n* структурою дозволяє підвищити  $D$  на два порядки. Зауважимо, що розроблені монолітні детектори з врахуванням часів релаксації свічення кристалів після дії іонізуючого випромінювання ( $\tau \leq 5 \cdot 10^{-6}$  с [6]) та швидкодії ФД ( $\tau \leq 10^{-6}$  с) можуть застосовуватись у рентгенівській томографії.

Дані НД можуть бути використані також у режимі прямого перетворення, якщо товщина повного поглинання іонізуючого випромінювання менша ніж ширина області просторового заряду. Така ситуація реалізується, зокрема, у ГП CdTe-CdS з *p-i-n* структурою для рентгенівських квантів з енергією 8-40 кеВ [4]. У цих детекторах досягнута  $D \approx 3 \cdot 10^{-3}$  А·см<sup>-2</sup>·Р<sup>-1</sup>·год при 300 К і  $V=50$  В.

### Висновки

Приведені результати переконливо свідчать про перспективність широкозонних II-VI сполук для створення бар'єрних детекторів різних діапазонів електромагнітного випромінювання. Запропоновані технологічні методи виготовлення анізотипних гетеропереходів та контактів метал-напівпровідник можуть бути використані при розробці аналогічних приладів та пристроїв на інших матеріалах.

Автори висловлюють щире подяку професору Рижикову В.Д. (Інститут монокристалів НАНУ, м. Харків) і співробітникам кафедри фізичної електроніки ЧДУ за люб'язно надані монокристали II-VI сполук, а також науковцям кафедри фізики твердого тіла ЧДУ за допомогу при проведенні рентгенівських досліджень.

Таблиця 3. Основні параметри детекторів.

Сцинтилятор	$\Delta\lambda_{\text{сц}}$ , мкм	Фотодіод	$K_{\text{в}}$	$n_{\text{сц}}$	$n_{\text{ш}}$	$K_{\text{с}}$
CdS<Te>	0,56-0,90	CdTe-CdS	1	2,5	2,85	~1
CdS<Te>	0,56-0,90	Si	0,94	2,5	3,4	0,31
ZnSe<Te>	0,52-0,80	ZnTe-ZnSe	0,3	2,9	3,56	~1
ZnSe<Te>	0,52-0,80	Si	0,92	2,9	3,4	0,31

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Георгобиани А.Н. Широкозонные соединения  $A^2B^6$  и перспективы их применения // УФН. - 1974. - **133**, вып.1. - С.129-155.
2. Отблеск А.Е., Челноков В.Е. Физические проблемы в силовой полупроводниковой электронике - Ленинград: Наука. - 1984.
3. Спицын В.И., Рябов А.И., Стельмах Н.С., Пирогова Г.Н. Влияние радиации на оптические свойства высокоомных монокристаллов Ge, GaAs и ZnSe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1977. - **13**, №1. - С.27-31.
4. Махний В.П., Барасюк Я.Н., Склярчук В.М. Детектор рентгеновского излучения на основе гетероперехода сульфид-теллурид кадмия // ПТЭ. - 1997. - №2. - С.115-117.
5. Шарма Б.Л., Пурухит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы / Пер. с англ. под ред. Ю.В. Гуляева. - М.: Сов.радио, 1979.
6. Рыжиков В.Д. Сцинтиляционные кристаллы полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства, примечания. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.
7. Махний В.П. Диодные структуры на основе широкозонных полупроводников: Дис... докт. физ.-мат. наук. - Черновцы, 1992.
8. Демич М.В., Горлей П.М., Махний В.П., Ульяницький К.С. Вплив параметрів підкладки та умов виготовлення контактів Au-CdTe на їх фотоелектричні властивості // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 30: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.124-127.
9. А.с. №1835986 приоритет от 04.06.91 г. Способ изготовления предпробойного электролюминесцентного излучателя на основе селенида цинка / Баранюк В.Е., Махний В.П.
10. А.с. №1764474 приоритет от 29.10.90 г. Способ изготовления инжекционного светодиода / Махний В.П., Мельник В.В
11. Kosyachenko L.A., Makhniy V.P., Baranyuk V. Ye, Melnik V.V. Optoelectronic properties of diode heterostructures based on ZnSe and ZnS // Collected Abstr. of the Eight Int. Conf. on II-VI Compounds. - Okayama, 1991. - P.172.
12. Махний В.П., Барасюк Я.Н. Фотоприемник с внутренним усилением на основе гетероперехода сульфид-теллурид кадмия // Микроэлектроника. - 1998. - **27**, № 2. - С.90-93.
13. Баранюк В.Е., Косяченко Л.А., Махний В.П. Свойства фотоэлемента на основе варизонной структуры сульфид-теллурид кадмия // Гелиотехника. - 1988. - №5. - С.17-20.
14. Рыжиков В.Д., Волков В.Г., Гринчук И.Р. и др. Сцинтилляционные детекторы радиации (СЭЛДИ) - твердотельные детекторы нового поколения. Состояние, перспективы развития, промышленное использование - Харьков, 1996. - (Препр. / Институт монокристаллов НАНУ).
15. Вербицкий О.П., Косяченко Л.А., Махний В.П., Рыжиков В.Д. Свойства системы сцинтиллятор-фотодиод на основе структуры селенид-теллурид цинка // Письма в ЖТФ. - 1988. - **14**, вып.8. С.702-705.
16. Махний В.П., Барасюк Я.Н. Интегральный детектор ионизирующих излучений на основе гетероперехода сульфид-теллурид кадмия // Письма в ЖТФ. - 1997. - **23**, №.6. - С.15-18.