

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов +, В. В. Мельник, О. М. Сльотов ++

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

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов, В. В. Мельник, О. М. Сльотов

Анотація. Досліджено оптичні, люмінесцентні та електричні властивості гетерошарів α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення. Встановлено високий квантовий вихід люмінесценції $\eta = 10-12\%$ у короткохвильовій області. Виявлена домінуюча роль анігіляції екситонів і міжзонних переходів вільних носіїв заряду. Виготовлено поверхнево-бар'єрні структури Ni- α -ZnSe, спектральна область fotocутливості яких становить $\hbar\omega = 2,70-3,75$ eV. Гексагональна модифікація структури отриманих гетерошарів обумовлює їх поляризаційні властивості відбивання і fotocутливості.

Ключові слова: ізовалентне заміщення, гетерошар, оптичне відбивання, люмінесценція, фотопровідність, поляризація

HETEROLAYERS OF ANISOTROPIC α -ZnSe FOR PHOTSENSORS

M. M. Slyotov, V. V. Melnyk, O. M. Slyotov

Abstract. The optical, luminescence and electrical properties of α -ZnSe heterolayers obtained by the method of isovalent replacement are investigated. The high quantum yield of luminescence $\eta = 10$ -12% in the short-wave region is established. The dominant role of excitons annihilation and interband transitions of free charge carriers is revealed. The surface-barrier structures of Ni- α -ZnSe, whose spectral region of photosensitivity is $\hbar\omega = 2.70$ -3.75 eV, was made. The hexagonal modification of the structure of the obtained heterolayers causes their polarization properties of reflection and photosensitivity.

Keywords: isovalent substitution, heterolayer, optical reflection, luminescence, photoconductivity, polarization

ГЕТЕРОСЛОИ АНИЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРОВ

М. М. Слёттов, В. В. Мельник, А. М. Слёттов

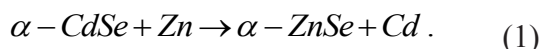
Аннотация. Исследованы оптические, люминесцентные и электрические свойства гетерослоев α -ZnSe полученных методом изовалентного замещения. Установлен высокий квантовый выход люминесценции $\eta = 10$ -12 % в коротковолновой области. Определена доминирующая роль аннигиляции экситонов и межзонных переходов свободных носителей заряда. Изготовлено поверхностно-барьерные структуры Ni- α -ZnSe, спектральная область фоточувствительности которых составляет $\hbar\omega = 2,70$ -3,75 эВ. Гексагональная модификация структуры полученных гетерослоев обуславливает их поляризационные свойства отражения и фоточувствительности.

Ключевые слова: изовалентное замещение, гетерослой, оптическое отражение, люминесценция, фотопроводимость, поляризация

Селенід цинку є одним з базових матеріалів для виготовлення приладів функціональної електроніки [1]. Це обумовлено прямозонністю його енергетичної структури, що забезпечує високу ефективність генераційно-рекомбінаційних процесів у виготовлених на його основі фотодетекторів і джерел оптичного випромінювання. Також важливим фактором постає його ширина забороненої зони $E_g = 2,70$ eV при 300 K, яка відповідає блакитно-синьому оптичному діапазону. Це дозволяє опанувати короткохвильовий діапазон, який відіграє важливу роль у сучасних системах реєстрації оптичної інформації. В них для різного типу фотодетекторів важливими

параметрами є як спектральний діапазон та величина фоточутливості, так і можливість аналізувати поляризацію випромінювання. Це зумовлює важливість пошуку конструкції відповідних фотодетекторів, а особливо методів отримання базових анізотропних матеріалів. Серед них привертає увагу гексагональна (α) модифікація α -ZnSe. Її використання дозволить не тільки змінити робочий спектральний інтервал, але й отримати нові властивості порівняно з широко використовуваним кубічним (β) ZnSe. Зазначимо, що існуючі епітаксійні методи отримання шарів і вирощування монокристалів β -ZnSe не забезпечують стабільність параметрів і характеристик α -ZnSe.

Показано [2, 3], що перспективним технологічним процесом отримання матеріалів з нестандартною модифікацією кристалічної ґратки може бути метод ізовалентного заміщення (ІВЗ). Він ґрунтується на широко використовуваному дифузійному процесі. Для отримання α -ZnSe проводилася дифузія цинку у пластинки гексагонального α -CdSe. Попередньо проводилася їх хіміко-механічна обробка з використанням розчину $\text{CrO}_3:\text{HCl} = 2:3$. Якість підготовки підкладок контролювалася візуально під мікроскопом, і головним чином за інтенсивністю та спектральним складом люмінесценції. Підкладки α -CdSe розташовувалися у кварцовій ампулі, яка вікуувалася до 10^{-4} Торр. На протилежному від зразка краї знаходилася наважка металічного цинку Zn. Відпал у його насиченій парі проводився при ізотермічних умовах при температурі $T_a = 920 - 940^\circ\text{C}$. На поверхні α -CdSe отримувався гетерошар (ГШ) α -ZnSe внаслідок хімічної реакції ізовалентного заміщення:



Встановлено температурні і часові умови, які забезпечують утворення ГШ з характерним для селеніду цинку жовто-зеленим кольором.

На даний час одним із інформаційних методів визначення досконалості матеріалу і дослідження його властивостей є метод люмінесцентної спектроскопії [4]. Для проведення відповідних досліджень використовувалася універсальна оптична установка, яка дозволяє при однакових умовах проводити комплексні дослідження оптичного пропускання, відбивання і люмінесценції. Такі дослідження проводилися як за класичною методикою, так і з використанням модуляційної спектроскопії (λ -модуляції) [5]. Основними складовими установки є спектральний монохроматор МДР-23, система синхронного детектування, галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром в якості джерела світла, азотний лазер ЛГН-21 ($\lambda = 0,337$ мкм) і фотоелектронний помножувач ФЕП-79. При побудові експериментальних спектрів враховувалася спектральна квантова чутливість установки.

Дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) ГШ α -ZnSe виявили її високу інтенсивність. Квантова ефективність випромінювання, яка визначалася за відомою методикою [6], становить $\eta = 10\text{-}12\%$ при 300 К, напроти $0,1 \div 0,4\%$ для широко використовуваних монокристалів β -ZnSe. Спектр ФЛ охоплює короткохвильовий діапазон $\Delta = 0,40 \div 0,52$ мкм, що відповідає області енергій фотонів $\hbar\omega = 2,4 \div 3,1$ еВ, рис. 1.

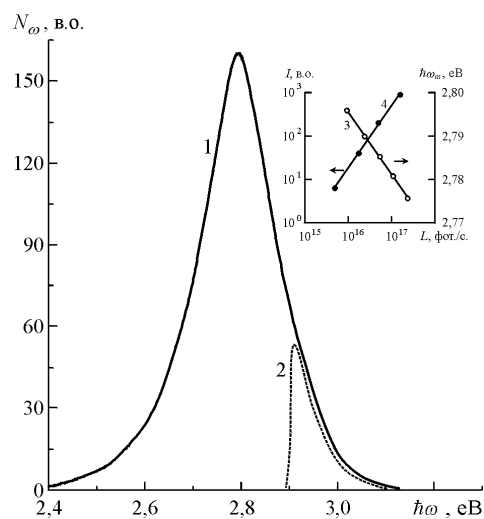


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції гетерошарів α -ZnSe (1) та складова смуга, зумовлена міжзонним випромінювання (2). На вставці – залежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ (3) та інтенсивності I (4) від рівня фотозбудження L . $T = 300$ К.

Дослідження залежності спектрального розподілу ФЛ від рівня фотозбудження L виявили дві основні складові. Для домінуючої смуги характерним є зсув максимуму $\hbar\omega_m$ в область менших енергій фотонів при зменшенні L і залежністю її інтенсивності $I \sim L^{1.5}$. Такі властивості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіюванні на вільних носіях заряду [7]. В області $\hbar\omega > E_g$ спостерігається друга складова, положення максимуму якої не залежить від L , а інтенсивність $I \sim L^2$. Виявлені залежності притаманні міжзонній рекомбінації вільних носіїв заряду. Форма спектру добре апроксимується відомим аналітичним виразом [4]

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

де $E_g = 2,89$ еВ, k – стала Больцмана.

Таким чином, дослідження люмінесцентних властивостей виявили високу квантову ефективність випромінювання, домінуючу роль у його формуванні екситонних переходів та інтенсивну міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду. Це вказує на високу якість отриманих ГШ α -ZnSe. Додатковим підтвердженням цього є високотемпературність (слабка температурна залежність) їх випромінювання.

Встановлено, що інтенсивність випромінювання отриманих ГШ зменшується у 2,5 рази при нагріванні з 300 К до 540 К. При поверненні до кімнатних температур характер спектрального розподілу повністю повторюється. Це вказує на високу температурну стабільність та повторюваність характеристик і властивостей отриманих ГШ α -ZnSe.

Стабільність властивостей дозволила визначити параметри енергетичної структури. За дослідженнями λ -модульованого оптичного відбивання отримано підтвердження гексагональної модифікації ГШ α -ZnSe і визначені характерні для неї параметри енергетичної структури, рис. 2. На відповідних диференціальних кривих R'_{ω} спостерігається головна особливість при $\hbar\omega = 2,89$ еВ. Отримане значення добре узгоджується з літературними даними, за якими $E_g = 2,88$ еВ [8]. Особливості при 2,96 еВ та 3,26 еВ визначаються оптичними переходами за участю підзон валентної зони, відщеплених під дією кристалічного поля Δ_{CR} і спин-орбітальної взаємодії Δ_{SO} . Вперше визначені відповідні значення цих параметрів, які становлять $\Delta_{CR} = 0,07$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,37$ еВ.

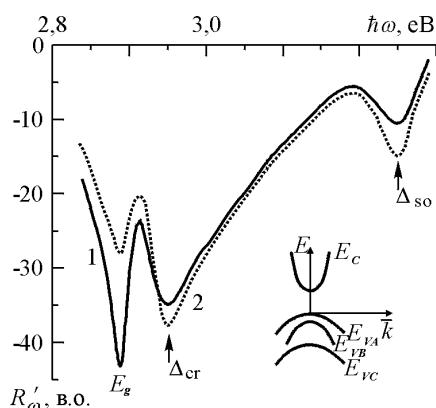


Рис. 2. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання гетерошарів α -ZnSe при орієнтації лінійної поляризації променя паралельно (1) та перпендикулярно (2) до площини.

Важливою властивістю досліджуваних при оптичному відбиванні R'_{ω} переходів є залежність інтенсивності складових смуг від поляризації падаючого оптичного опромінення, крива 2, рис. 2. Зміна орієнтації лінійної поляризації світлового променя призводить до перерозподілу інтенсивностей оптичних переходів за участю підзон Δ_{CR} і Δ_{SO} . Відповідні зміни R'_{ω} свідчать про збільшення ролі переходів за участю підзон, відщеплених спин-орбітальною взаємодією Δ_{SO} і кристалічним полем Δ_{CR} , а також зменшення внеску переходів за участю головної підзони, яка відповідає за міжзонні оптичні переходи E_g . Зазначимо, що аналогічні дослідження впливу поляризації на оптичне відбивання для кристалів β -ZnSe кубічної модифікації не виявили змін у характері та інтенсивності оптичних процесів. Для них характерними є міжзонні переходи за участю головної валентної підзони, які дають величину $E_g = 2,70$ еВ і підзони, відщепленої спин-орбітальною взаємодією $\Delta_{SO} = 0,45$ еВ. Отримані значення узгоджуються з літературними даними [1, 7]. Таким чином, отримані ГШ α -ZnSe є чутливими до поляризації падаючого оптичного випромінювання. Зазначимо, що розглянута вище люмінесценція α -ZnSe також проявляє поляризацію випромінювання, яке формується міжзонною і екситонною рекомбінаціями. Проте їх складний характер потребує окремого детального розгляду.

Важливим для фотосенсорики є залежність фотоструму від поляризації оптичного випромінювання, що реєструється. Дана властивість встановлена на поверхнево-бар'єрних структурах, виготовлених на отриманих ГШ анізотропного α -ZnSe. Такого типу детектори виготовлялися за відомою технологією вакуумного нанесення плівки Ni. Коефіцієнт пропускання плівок, отриманих при відповідних режимах, становив 25-30%, що дозволило реєструвати випромінювання у широкому спектральному діапазоні. Омичними контактами слугували вплавлені кульки In, електропровідність між якими характеризується лінійністю і симетричністю прямої та оберненої віток вольт-амперної характеристики (ВАХ). Напроти, електропровідність бар'єру Ni- α -ZnSe виявляє сильну асиметричність, рис. 3. Коефіцієнт випрямлення при $U = 1,5$ В становить 10^3 .

При освітленні бар'єрної структури спостерігається залежність фотоструму від орієнтації лінійно поляризованого випромінювання від оптичного джерела у широкому спектральному діапазоні, вставка на рис. 3. Реєструвалося відношення величин фотострумів I/I_{\max} при зміні орієнтації поляроїда. Встановлені його положення при I та I_{\max} узгоджуються з R'_{\parallel} і R'_{\perp} при дослідженні спектрів оптичного відбивання. Тому проведена оцінка можливого значення коефіцієнта фотоструму згідно виразу [9]

$$P = \frac{I_{\phi}^{\parallel} - I_{\phi}^{\perp}}{I_{\phi}^{\parallel} + I_{\phi}^{\perp}} \quad (3)$$

Його величина становить $\sim 33\%$, що свідчить про істотній вплив анізотропії гексагональної модифікації гетерошарів α -ZnSe на поляризаційну чутливість поверхнево-бар'єрних структур, які можливо виготовити на їх основі.

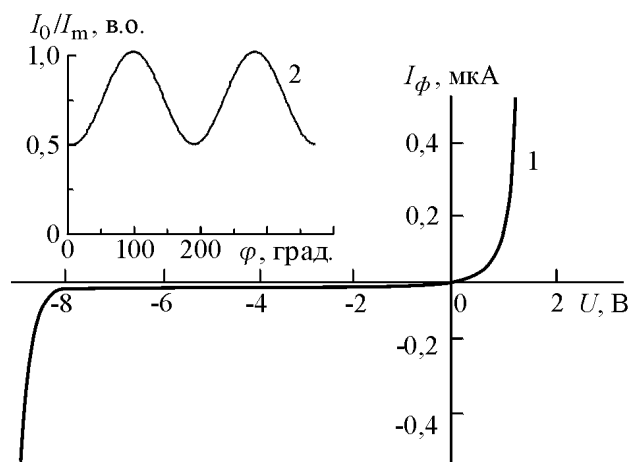


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика структур Ni- α -ZnSe (1). На вставці – залежність відношення величин фотострумів I_0/I_m при зміні орієнтації поляроїда (2).

Зазначимо, що спектральна область фоточутливості охоплює діапазон 2,70–3,75 еВ, рис. 4. Характер спектрального розподілу не залежить від інтенсивності опромінення. Максимум фоточутливості припадає на енергію фотонів $\hbar\omega_m = 2,826$ еВ. Отримана величина відповідає оптичним переходам в області фундаментального поглинання.

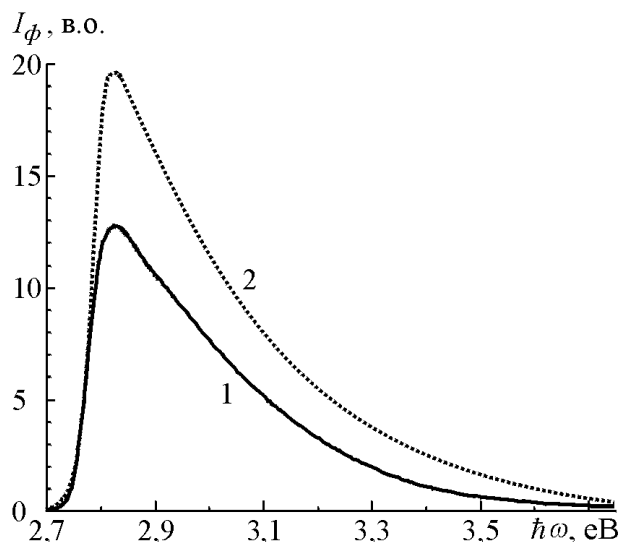


Рис. 4. Спектри фоточутливості структур Ni- α -ZnSe виміряні при інтенсивності опромінення Φ_1 (1) та Φ_2 (2) при $\Phi_1 < \Phi_2$.

Висновки

Використання методу ізовалентного заміщення дозволяє отримати на підкладках кристалів α -CdSe гетерошари селеніда цинку α -ZnSe гексагональної модифікації. Вони характеризуються стабільністю параметрів і характеристик у часі. Оптичні процеси в них і фоточутливість визначаються анізотропією кристалічної структури. Для фотолюмінесценції характерним є висока квантова ефективність $\eta = 10$ -12% і домінуюче випромінювання у короткохвильовій області $\hbar\omega = 2,4 \div 3,2$ еВ, яке визначається анігіляцією екситонів і міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Вказані механізми оптичних процесів визначають фоточутливість виготовлених на основі α -ZnSe поверхнево-бар'єрних структур Ni- α -ZnSe. Спектральна область фоточутливості охоплює діапазон $\hbar\omega = 2,70 \div 3,75$ еВ і виявляє залежність фотоструму від поляризації оптичного випромінювання.

Список використаної літератури

- [1]. N. K. Morozova. Zinc selenide. Obtaining and optical properties. Metallurgy, M. 70 p. (1992).
- [2]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, M. V. Demych, A. M. Slyotov. Peculiarities of the physical

properties of heterovalent isovalent substitution for wide-gap II-VI compounds // Intern. sci. conf, Minsk, 1, pp. 385-387 (2005).

[3]. M. M. Slyotov, B. M. Sobistchanskiy, E. V. Stets. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectronic devices // SPIE, 4425, pp. 272-276 (2000).

[4]. Y. Yu Peter, Manuel Cardona. Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties. Fourth Edition. Springer, New York, 793 p. (2010).

[5]. V. P. Makhniy, M. M. Slyotov, E. V. Stets, I. V. Tkachenko, V. V. Gorley, P. P. Horley. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films, 450, pp. 222-225 (2004).

[6]. 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, 122(6), pp. 1041-1043 (2012).

[7]. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence, 1-2, pp. 514-527 (1970).

[8]. T. V. Gorkavenko, S. M. Zubkova, V. A. Makara, L. N. Rusina. Temperature dependence of the band structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe wurtzite-type semiconductor compounds // Semiconductors, 41(8), pp. 886-896 (2007).

[9]. F. P. Kesamanly, V. Yu. Rudy, Yu. V. Rudy. Natural photopleochroism in semiconductors // FTP, 30(11), pp. 1921-41 (1996).

Стаття надійшла до редакції 25.05.2018 р.

UDC 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

HETEROLAYERS OF ANISOTROPIC α -ZnSe FOR PHOTSENSORS

M. M. Slyotov⁺, V. V. Melnyk, O. M. Slyotov⁺⁺

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsjubynskiy Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
0(37)2244221

⁺M.Slyotov@chnu.edu.ua, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

Summary

Zinc selenide is one of the promising materials of functional photosensors. The transition to a hexagonal structure allows expanding the spectral region to the poorly studied blue-violet range and significantly increases the sensitivity to the polarization of short-wave irradiation due to the anisotropy of the hexagonal modification of the crystalline lattice.

The α -ZnSe heterolayers were obtained by the method of isovalent substitution. High stability and repeatability of their properties were revealed. The optical, luminescent and photovoltaic properties were investigated on the universal installation, which allows complex measurements to be conducted both by classical method and with the use of λ -modulation. The obtained results testify to the high structural perfection of the α -ZnSe heterolayers. The photoluminescence (PL) of heterolayers is characterized by the high quantum efficiency $\eta = 10$ -12% at 300 K and is observed in the region of $\hbar\omega = 2.40$ -3.15 eV. It is established that PL is formed by two components, and one of them which

is dominant in intensity is determined by the annihilation of bound excitons. In the region of photon energies $\hbar\omega > E_g$ the radiation is formed by interband transitions of free charge carriers.

The stability of the properties allowed us to detect the correspondence of the band structure to the hexagonal structure of the crystalline lattice according to the differential curves of the optical reflection R'_ω and first determine the values of valence band splitting into subzones due to the action of the crystalline field ($\Delta_{CR} = 0.07$ eV) and the spin-orbital interaction ($\Delta_{SO} = 0.37$ eV). The value of the band gap width $E_g = 2.89$ eV is consistent with known literary data (2.88 eV). According to the research of R'_ω , the dependence on the polarization of the irradiation of the optical transitions intensity with the participation of the subzones splitted by Δ_{CR} and Δ_{SO} was established. On the basis of the obtained heterolayers the surface-barrier structures of Ni- α -ZnSe have been fabricated. Their photosensitivity covers the range of $\hbar\omega = 2.70$ -3.75 eV. The dependence of the photocurrent on the polarization of optical irradiation is established, whose change factor is $\sim 33\%$ which is determined by the anisotropy of hexagonal modification.

Thus, the method of isovalent substitution allows us to obtain the heterolayers of hexagonal modification with the stable characteristics and properties. They are characterized by high perfection of the crystalline structure. The investigated optical and photoelectric properties revealed significant sensitivity of optical processes to the irradiation polarization of sensory structures.

Keywords: isovalent substitution, heterolayer, optical reflection, luminescence, photoconductivity, polarization

УДК 621.315.592; 535.37

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136885>

ГЕТЕРОШАРИ АНІЗОТРОПНОГО α -ZnSe ДЛЯ ФОТОСЕНСОРІВ

М. М. Сльотов⁺, В. В. Мельник, О. М. Сльотов⁺⁺

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Україна, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, 58012, 0(37)2244221

⁺M.Slyotov@chnu.edu.ua, ⁺⁺O.Slyotov@chnu.edu.ua

Реферат

Селенід цинку є одним з перспективних матеріалів функціональної фотосенсорики. Перехід до гексагональної структури дозволяє як розширити спектральну область у мало опановану синьо-фіолетовий діапазон, так і істотно збільшити чутливість до поляризації короткохвильового опромінення, внаслідок анізотропії гексагональної модифікації кристалічної ґратки.

Гетерошари α -ZnSe отримано методом ізовалентного заміщення. Виявлено високу стабільність і повторюваність їх властивостей. Досліджено оптичні, люмінесцентні та фотоелектричні властивості на універсальній оптичній установці, що дозволяє проводити комплексні вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням λ -модуляції. Отримані результати свідчать про високу структурну досконалість гетерошарів α -ZnSe. Їх фотолюмінесценція характеризується високим квантовим виходом $\eta = 10$ -12 % при 300 К і спостерігається у крайовій області при $\hbar\omega = 2,40$ -3,15 eV. Встановлено, що вона формується двома складовими, домінуюча

за інтенсивністю з яких визначається анігіляцією зв'язаних екситонів. В області енергій фотонів $\hbar\omega > E_g$ випромінювання формується міжзонними переходами вільних носіїв заряду.

Стабільність властивостей дозволила виявити за диференційними кривими оптичного відбивання R'_ω відповідність зонної структури гексагональній будові кристалічної ґратки і вперше визначити величини розщеплень валентної зони на підзони внаслідок дії кристалічного поля ($\Delta_{CR} = 0,07$ еВ) і спин-орбітальної взаємодії ($\Delta_{SO} = 0,37$ еВ). Значення ширини забороненої зони $E_g = 2,89$ еВ узгоджується з відомими літературними даними (2,88 еВ). За дослідженням R'_ω встановлена залежність від поляризації опромінення інтенсивності оптичних переходів за участю підзон, відщеплених Δ_{CR} і Δ_{SO} . На основі отриманих гетерошарів виготовлено поверхнево-бар'єрні структури Ni- α -ZnSe, фоточутливість яких охоплює діапазон $\hbar\omega = 2,70$ -3,75 еВ. Встановлена залежність фотоструму від поляризації оптичного опромінення, коефіцієнт зміни якого становить $\sim 33\%$, що визначається анізотропією гексагональної модифікації.

Таким чином, метод ізовалентного заміщення дозволяє отримувати гетерошари гексагональної модифікації зі стабільними характеристиками і властивостями. Вони характеризуються високою досконалістю кристалічної структури. Досліджені оптичні та фотоелектричні властивості виявили істотну чутливість оптичних процесів до поляризації опромінення сенсорних структур.

Ключові слова: ізовалентне заміщення, гетерошар, оптичне відбивання, люмінесценція, фотопровідність, поляризація