

УДК 621.383.4/5

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-1-26–32

М.М. Хамидов¹, А.Т. Темиров², Исмаилов А.М.¹, М.Х. Рабаданов¹

Неохлаждаемые высокотемпературные ИК-приемники на основе кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, легированных примесями Cu, Ce, Sb

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; hamidov06@mail.ru

² Дагестанский государственный технический университет; Россия, 367000, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70

Представлены экспериментальные результаты по получению и исследованию параметров фоторезисторов на основе кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, легированных совместно примесями Cu, Ce, Sb, обладающих высокой чувствительностью в ближней ИК-области спектра (1, 2 эВ). Предполагается, что высокая фоточувствительность кристаллов обусловлена образованием нейтрального ассоциата, состоящего из собственных и примесных точечных дефектов. В отличие от существующих охлаждаемых фотоприемников полученные образцы показывают работоспособность вплоть до $T = 410$ К.

Ключевые слова: фоторезистор, ИК-приемник, фоточувствительность, легирование кристаллов, сульфоселенид кадмия.

Введение

Полупроводниковые соединения группы A^2B^6 и твердые растворы на их основе являются перспективными материалами для изготовления приборных структур микро-, опто-, акустоэлектроники, в т. ч. структур, преобразующих излучение видимого и инфракрасного (ИК) диапазона в электрические сигналы [1]. Установление функциональной связи между природой, количеством дефектов в этих материалах и электрическими, фотоэлектрическими свойствами позволяет прогнозировать и целенаправленно изменять рабочие параметры оптоэлектронных структур на их основе.

CdS и CdSe являются важными полупроводниками группы A^2B^6 , нашедшими практическое применение в качестве фотопроводников в видимой области спектра, пьезоэлектрических преобразователей, лазерных материалов [1]. Они также имеют потенциал применения в оптической коммутации и нелинейной интегральной оптике. Твердый раствор (тройное соединение) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ на основе данных полупроводников хорошо изучен в форме монокристаллов, тонких пленок и используется во многих практических приложениях [2–6]: дискретные и многоэлементные фоторезисторы, оптические фильтры, устройства инфракрасной визуализации, оптоэлектронные переключатели и др. Последнее время внимание исследователей привлекают одномерные низкоразмерные структуры (вискеры) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ из-за их уникальных свойств и перспективы практического использования [7–15].

Фотоприемники, работающие в ближней ИК-области спектра, имеют сложную структуру и технологию, изготовления. Кроме того, для их эффективной работы при более высоких температурах необходима дополнительная система охлаждения. Поэтому разработка технологии изготовления и исследование параметров неохлаждаемых приемников ближнего ИК-диапазона, способных работать при температурах выше комнатной, без систем охлаждения, представляют большой практический интерес. По

имеющимся данным фоторезисторы на основе сульфоселенидов кадмия $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ работают в видимой области спектра [16].

Нами были проведены исследования для поиска возможностей создания высокочувствительного и высокотемпературного приемника на основе кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, работающего в ИК-области путем подбора примесей для совместного легирования. В данной статье представлены результаты этих исследований и характеристики полученных высокочувствительных неохлаждаемых ИК-приемников на основе $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: Cu, Ce, Sb, работающих при температурах до 410 K.

Эксперимент

Образцы для исследований были получены одновременным легированием низкоомных монокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ несколькими примесями (Cu, Ce, Sb). Предварительно на поверхность кристалла методом электролиза из общего этанолового раствора хлоридов примесей наносилась тонкая пленка. Для исключения процессов гидролиза в раствор добавлялось несколько капель HCl. Непосредственное легирование кристаллов происходило в процессе термического отжига образцов в инертной среде (гелий) или же в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °C.

Исследования кристаллов проводились методами примесной фотопроводимости (ПФ) и индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) на автоматизированной спектральной установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров типа МДР-42. Экспериментальная установка позволяет проводить исследования в интервале длин волн 0,2–10 мкм и температур $T = 75\text{--}500$ K.

Омические контакты создавались методом сплавления индия на свежесколотые боковые грани образца, качество которых контролировалось по вольт-амперным характеристикам (ВАХ).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1а представлены вольт-амперные характеристики образцов на свету и в темноте при комнатной температуре (300 K). Независимо от полярности приложенного напряжения контакты обладают линейной вольт-амперной характеристикой, что подтверждает их омический характер, следовательно, они не влияют на количественные характеристики фотосопротивлений.

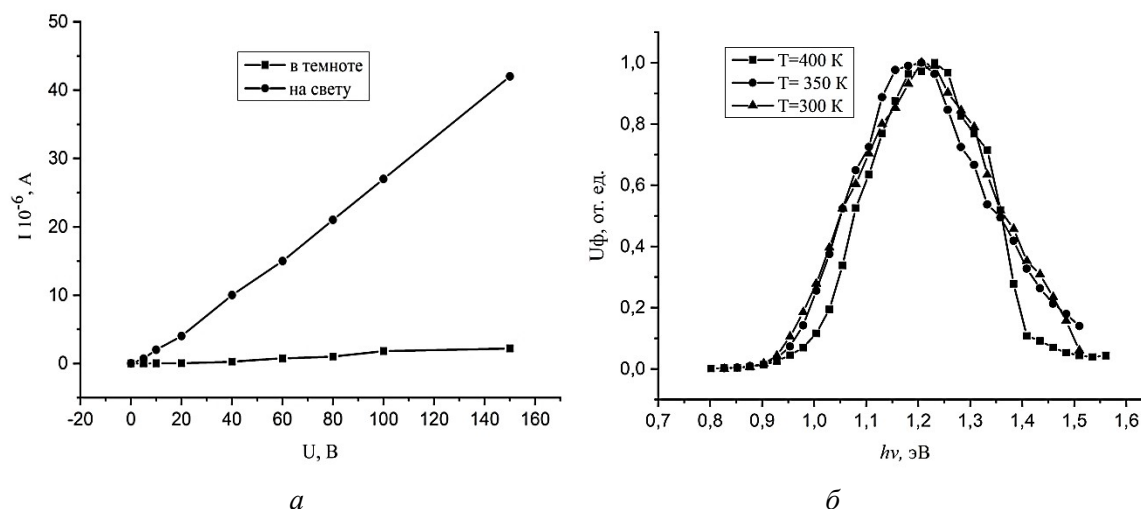


Рис. 1. ВАХ на свету ($h\nu = 1,2$ эВ) и в темноте (а), спектры ПФ в кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: Cu, Ce, Sb при различных температурах (б)

Как видно из рисунка 1б, спектральные характеристики фотопроводимости практически не зависят от температуры. Поскольку ширина запрещенной зоны исходных кристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ меняется в пределах 1,88–2,4 эВ, а красная граница спектра фотопроводимости соответствует значению 1,0 эВ, то можно сделать вывод, что наблюдаемая чувствительность фотодетекторов имеет примесный характер.

Представленная на рисунке 2 зависимость примесного фотонапряжения U_ϕ от приложенного к образцу напряжения U также имеет линейный характер с коэффициентом наклона $\sim 0,7$. Это указывает на высокую чувствительность полученных фоторезисторов.

Вольт-ваттные характеристики фоторезисторов приведены на рисунке 3а, из которых видно, что при увеличении интенсивности ИК-облучения фотонапряжение выходит на насыщение. Данный факт подтверждает, что фотопроводимость обусловлена фотоионизацией примесных центров, концентрация электронов на которых намного меньше по сравнению с концентрацией электронов в валентной зоне. Также видно, что характер указанной зависимости не связан с изменением величины напряжения, приложенного к образцу.

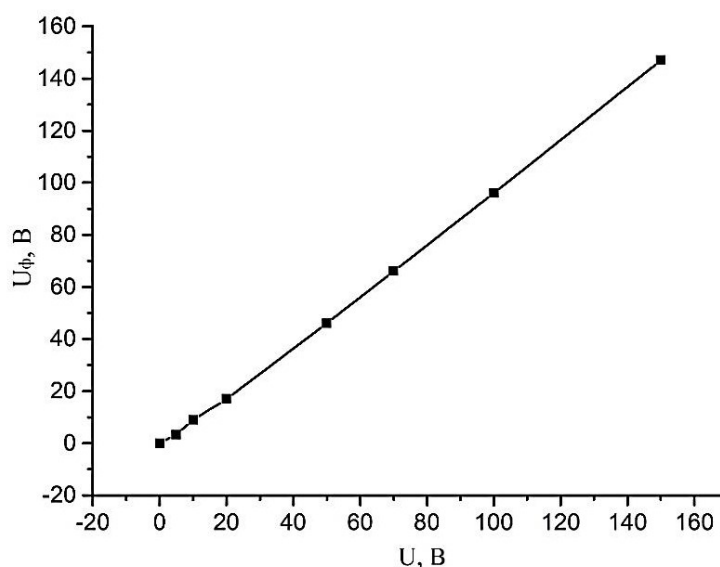


Рис. 2. Зависимость фотонапряжения от приложенного к кристаллу напряжения

В пользу примесного характера фотопроводимости выступает и температурная зависимость фотонапряжения в полученных образцах, представленная на рисунке 3б: фотонапряжение монотонно уменьшается с ростом температуры до 410 К.

На основе приведенных данных можно отметить, что приборы, основанные на использовании этих датчиков, будут сохранять свои рабочие параметры, хотя с незначительными изменениями, до температур порядка 410 К. Кроме того, существует возможность сильного роста примесного фотосигнала за счет приложенного напряжения, как это видно из рисунка 2.

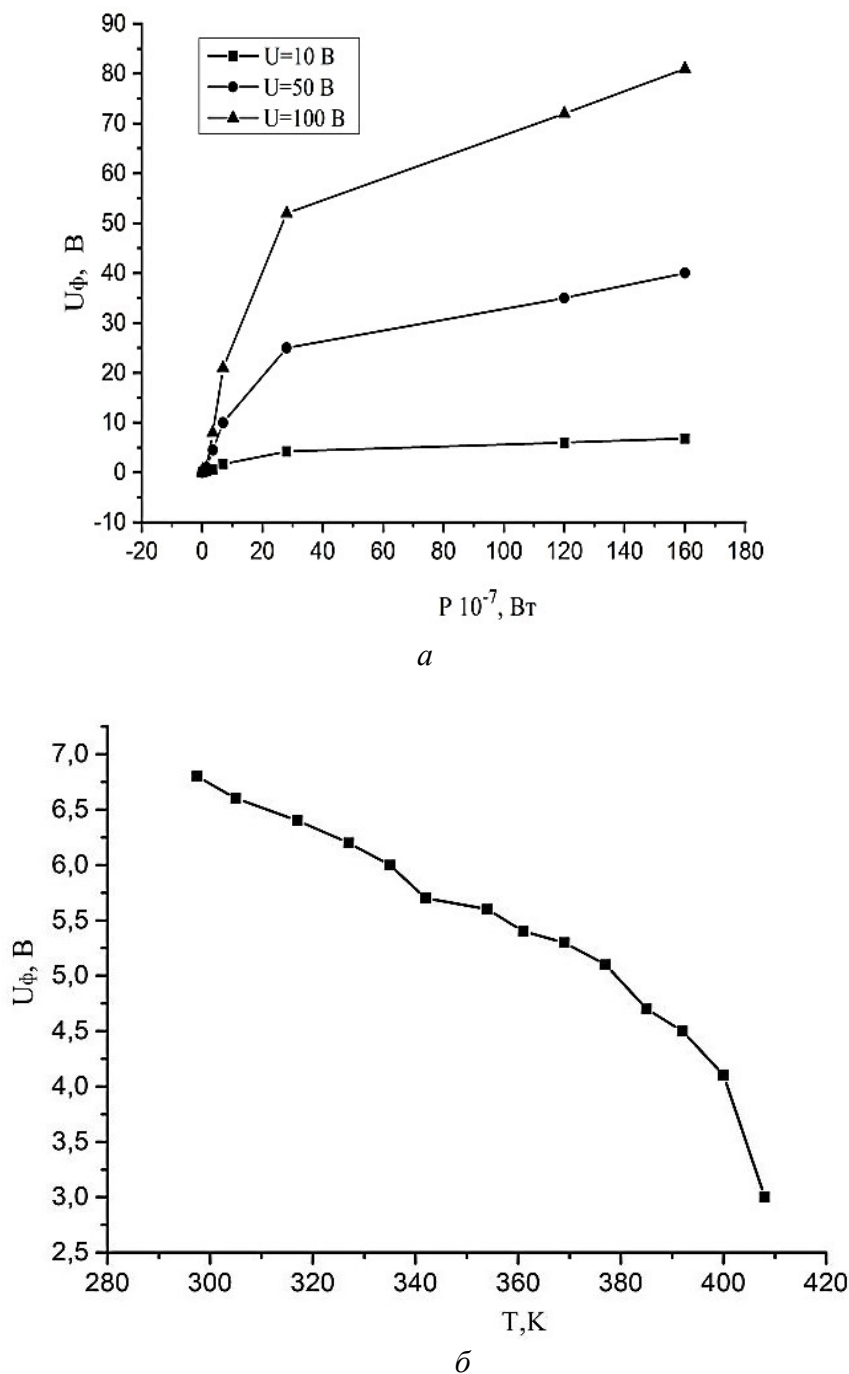


Рис. 3. Вольт-ваттные характеристики при различных приложенных напряжениях к образцу (а); температурная зависимость фотонапряжения при напряжении $U = 10 \text{ В}$, приложенного к образцу (б)

Основываясь на приведенных выше результатах, можно заключить, что высокотемпературная фоточувствительность в примесной области кристалла, соответствующая ближней ИК участку спектра, связана с тем, что глубокий примесный уровень $E_c - 1,0 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ находится в равновесно заселенном состоя-

нии. Сечение захвата электрона этого центра порядка $S = 10^{-16} \text{ см}^2$, что является характерной особенностью для нейтрального центра.

По некоторым данным [17] атом меди Cu входит в кристалл по схеме замещения Cd и является акцептором, который формирует над валентной зоной центр с уровнем энергии порядка $E_v + 0,68 \text{ эВ}$ с сечением захвата электрона 10^{-19} см^2 [16], характерного для отталкивающего центра. В междоузельной позиции Cu формирует донорный центр с энергетическим уровнем $E_c - 0,27 \text{ эВ}$ и с сечением захвата электрона 10^{-13} см^2 [18], характерного для притягивающего центра. Элементы Sb и Se являются, соответственно, акцепторными и донорными примесями: сурьма замещает серу или селен, а церий замещает кадмий. С учетом указанного выше можно заключить: в отдельности данные примеси не могут формировать в исследованных нами кристаллах наблюдаемый изолированный центр.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что ответственным за высокую фоточувствительность в кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: Cu, Ce, Sb является центр, представляющий собой нейтральный комплекс с возможным участием как собственных, так и примесных дефектов. Для установления физико-химической природы данного центра необходимы дальнейшие детальные исследования.

Заключение

Методом совместного легирования примесями Cu, Ce, Sb исходных монокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ получены высокочувствительные в ближней ИК-области (1,2 эВ) фоторезисторы, сохраняющие работоспособность до температуры 410 К. Полученные результаты (высокая вольт-ваттная чувствительность, температурный диапазон работы, спектральная область чувствительности) могут быть использованы в качестве основы для изготовления высокотемпературных неохлаждаемых фотоприемников для ближней ИК-области спектра [19; 20]. В перспективе планируется реализация данного эффекта в пленках и одномерных наноструктурах (нитевидных кристаллах) состава $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: Cu, Ce, Sb.

Литература

1. Шейнкман М.К., Георгобиани А.Н. Физика соединений A^2B^6 . – М.: Наука, 1986. – 320 с.
2. Rakhmonov T. Photosensitivity Spectra of Thin Films from a $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Solid Solution // J. Applied Mathematics and Physics. 2022. Vol. 10. – Pp. 3676–3683.
3. Tivanov M., Kaputskaya I., Patryn A., Saad A., et al. Determination of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ thick films optical properties from reflection spectra // Przegląd Elektrotechniczny. 2016. Vol. 9. – Pp. 87–90.
4. Murali K., Thilagavathy K., Vasantha S., Gopalakrishnan P., Rachel P. Photoelectrochemical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ films // Solar Energy. 2010. Vol. 84. – Pp. 722–729.
5. Perna G., Pagliara S., Capozzi V., Ambrico M., Ligonzo T. Optical characterization of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ films grown on quartz substrate by pulsed laser ablation technique // Thin Solid Films. 1999. Vol. 349. – Pp. 220–224.
6. Gupta P., Chaudhuri S., Pal A. Photoconductivity in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ films // J. Physics D: Applied Physics. 1993. Vol. 26. – Pp. 1709–1713.

7. Xuelu H., Huawei L., Xiao W., Xuehong Z., et al. Wavelength Selective Photodetectors Integrated on a Single Composition-Graded Semiconductor Nanowire // Optical Mater. 2018. Vol. 6. – P. 1800293 (1–8).
8. Hongwei L., Junpeng L., Minrui Z., Sing H., et al. Composition-dependent ultra-high photoconductivity in ternary $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanobelts as measured by optical pump-terahertz probe spectroscopy // Nano Research. 2013. Vol. 6 (11). – Pp. 808–821.
9. Shoaib M., Xiaoxia W., Xuehong Z., Qinglin Z., Anlian P. Controllable Vapor Growth of Large-Area Aligned $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanowires for Visible Range Integratable Photodetectors // Nano-Micro Lett. 2018. Vol. 10. – Pp. 2–9.
10. Huawei L., Ying J., Peng F., Yexin F. et al. Polar-Induced Selective Epitaxial Growth of Multijunction Nanoribbons for High-Performance Optoelectronics // ACS Applied Materials and Interfaces. 2019. – Pp. 15813–15820.
11. Mingfa P., Zhen W., Mingwang S., Xuhui S. One-dimensional $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanoribbons for high-performance rigid and flexible photodetectors // J. Materials Chemistry C. 2019. Vol. 5. – Pp. 7521–7526.
12. Pengfei G., Jinyou X., Ke G., Xia S., et al. On-Nanowire Axial Heterojunction Design for High-Performance Photodetectors // ACS Nano. 2016. Vol. 10. – Pp. 8474–8481.
13. Guozhang D., Haiyang Z., Xingfu W., Yuankai Z., et al. Piezo-phototronic Effect Enhanced Responsivity of Photon Sensor Based on Composition-tunable Ternary $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanowires // ACS Paragon Plus Environment. 2017. – Pp. 1–23.
14. Hong L., Chengbiao W., Zhijian P., Xiuli F. A Review on the Synthesis Methods of CdSeS-Based Nanostructures // J. Nanomaterials. 2015. Vol. 2015. – P. 16.
15. Hongwei L., Junpeng L., Zongyin Y., Jinghua T., et al. Ultrahigh photoconductivity of bandgap-graded $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanowires probed by terahertz spectroscopy // Scientific Reports. 2016. – Pp. 1–6.
16. Гунта П., Чаудхури С., Пал А.К. Фотопроводимость в пленках $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ // J. Phys. D: Приложение. Phys. 1993. Т. 26. – С. 1709–1713.
17. Физика и химия соединений A_2B_6 / пер. с англ., под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
18. Ризаханов М.А., Хамидов М.М. Фотоэлектрически активные и неактивные медленные центры прилипания электронов в кристаллах ZnSe // ФТП. 1993. Т. 27, № 5. – С. 721–727.
19. Патент № 2748002 Российская Федерация, МПК H10L 31/09 (2006.01), H01L 31/09 (2021.01). Оптоэлектронный фоторезистор № 2020107513: заявл. 18.02.2020; опубликовано 18.05.2021. Бюл. № 14 / Вердиев Н.Н., Рабаданов М.Х., Магомедбеков У.Г., Хамидов М.М. Патентообладатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ДГУ». – 6 с.
20. Патент № 2781043 Российская Федерация, Высокотемпературный ИК фоторезистор: опубликовано 25.10.2021 / Хамидов М.М., Рабаданов М.Х., Вердиев Н.Н., Исмаилов А.М. Патентообладатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ДГУ».

Поступила в редакцию 20 февраля 2023 г.

UDC 621.383.4/5

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-1-26–32

Uncooled High-temperature IR Receivers Based on $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Crystals Doped with Cu, Ce and Sb Impurities

M.M. Hamidov¹, A.T. Temirov², A.M. Ismailov¹, M.Kh. Rabadanov¹

¹ *Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; hamidov06@mail.ru;*

² *Dagestan State Technical University; Russia, 367015, Makhachkala, Imam Shamil av., 70*

The research presents the experimental results on the production and study of the parameters of photoresistors based on $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals doped jointly with Cu, Ce and Sb impurities, which have a high sensitivity in the near-IR region of the spectrum (1.2 eV). It is assumed that the high photosensitivity of the crystals is due to the formation of a neutral associate consisting of intrinsic and impurity point defects. In contrast to the existing cooled photodetectors, the samples obtained show operability up to $T = 410$ K.

Keywords: *photoresistor, IR receiver, photosensitivity, crystal doping, cadmium sulfoselenide.*

Received 20 February 2023