

Фоточувствительные анизотипные гетеропереходы $n\text{-ZnSe}/p\text{-InSe}$ и $n\text{-ZnSe}/p\text{-GaSe}$

© З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
58001 Черновцы, Украина
e-mail: kudrynskyi@gmail.com

(Поступило в Редакцию 30 августа 2013 г. В окончательной редакции 22 января 2014 г.)

Впервые получены анизотипные гетеропереходы $n\text{-ZnSe}/p\text{-GaSe}$ и $n\text{-ZnSe}/p\text{-InSe}$. Гетеропереходы были изготовлены на подложках из слоистых кристаллов GaSe и InSe путем отжига в парах Zn. Установлено, что полученные гетеропереходы являются фоточувствительными в ближней инфракрасной и видимой областях спектра.

Введение

Слоистые полупроводниковые кристаллы группы $A^{III}B^{VI}$ обладают анизотропными свойствами, которые обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле [1]. Каждый слой слоистых кристаллов содержит четыре атомные плоскости Se–Ga–Ga–Se (Se–In–In–Se), расположенные перпендикулярно оси симметрии C гексагонального кристалла [2]. Внутри слоев связь имеет ионно-ковалентный характер, соседние слои связаны слабыми связями типа Ван-дер-Ваальса. Низкая плотность „оборванных“ связей на поверхности Ван-дер-Ваальса позволяет применять их в качестве подложек для выращивания молекулярных, металлических наноструктур, а также гетероструктур на основе полупроводниковых материалов с различной симметрией и периодом кристаллической решетки [3–5].

Уникальные свойства слоистых кристаллов позволяют использовать целый ряд нетривиальных методов для создания качественных гетеропереходов. К этим методам в первую очередь относятся: метод посадки на оптический контакт [6–8], термическое окисление [9,10] и „квази-ВдВ“-эпитаксия [11,12]. Кроме того, для формирования гетероструктур на ВдВ-поверхности слоистых кристаллов может быть применен отжиг этих кристаллов в парах различных химических элементов при определенных термодинамических условиях. Ранее эта методика, привлекающая внимание своей технологической простотой, была применена для создания наногетероструктур путем отжига слоистых кристаллов GaSe в термодинамически равновесных условиях при высоких давлениях паров серы [13].

Как показывают последние исследования, слоистые кристаллы селенидов галлия (GaSe) и индия (InSe), являющиеся типичными представителями группы $A^{III}B^{VI}$, характеризуются свойствами, представляющими интерес для применения в области оптоэлектроники [14–17]. Кроме того, следует отметить, что фоточувствительные структуры на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe обладают высокой радиационной стойкостью [18].

Селенид цинка (ZnSe) относится к числу одного из наиболее перспективных широкозонных материалов группы $A^{II}B^{VI}$ [19] и находит все новые применения в области полупроводниковой электроники. В частности, все больше внимания исследователи уделяют созданию новых фотодиодов с применением ZnSe, а также исследованию их электрических и фотоэлектрических свойств [20–24].

Настоящая работа направлена на исследование отжига слоистых кристаллов GaSe и InSe в парах цинка и разработку фоточувствительных гетеропереходов (ГП) на их основе.

Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовались монокристаллические слитки селенидов индия и галлия, выращенные методом Бриджмена. Полученные монокристаллы обладали хорошей слоистостью, что позволяло путем скола по плоскостям спайности получать образцы заданной толщины с зеркальной поверхностью, не требующей дальнейшей обработки [25].

Для создания гетероструктур использовались монокристаллы GaSe, легированные кадмием. Кристаллы селенида индия были выращены из нестехиометрического состава, а именно $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$, также легированные Cd. Помещенные в вакуумированную до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па кварцевую ампулу образцы InSe и GaSe отжигались в парах Zn на протяжении 2 h при температуре 400°C . После такой процедуры их базовые поверхности приобретали темно-желтую окраску при сохранении неизменным цвета внутренней области.

Спектры фоточувствительности изготовленных ГП исследовались с помощью монохроматора МДР-3 с разрешающей способностью 2.6 nm/mm. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) ГП исследовались на установке „Schlumberger SI 1255“ с компьютерным интерфейсом. Исследования кристаллической структуры проводились рентгенографическим методом

Электрические параметры кристаллов GaSe и InSe при комнатной температуре

Соединение	Тип проводимости	ρ , cm^{-3}	$\mu_{\perp}C$, $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$\sigma_{\parallel}C$, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\perp}C$, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$A = \frac{\sigma_{\perp}C}{\sigma_{\parallel}C}$
GaSe	p	$1 \cdot 10^{13}$	35–40	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^3$
GaSe(Cd)	p	$5 \cdot 10^{14}$	80	$3 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$
$\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$ (Cd)	p	$2 \cdot 10^{14}$	60	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	40

на установке ДРОН-3.0, собранной по схеме Брэгг–Брентано, в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для обработки полученных ранее дифрактограмм использовали программное обеспечение LATTEK-KARTA.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрические параметры монокристаллов GaSe и InSe, из которых изготавливались ГП, представлены в таблице, где $\mu_{\perp}C$ — подвижность носителей заряда вдоль слоя, $\sigma_{\parallel}C$ — проводимость вдоль оси C , $\sigma_{\perp}C$ — проводимость перпендикулярно оси C , A — анизотропия электропроводности.

Рентгенограмма гетероструктуры ZnSe/GaSe приведена на рис. 1, где кроме отражений подложки GaSe, зарегистрированы также 220, 222, 511 отражения соединения ZnSe. Из проведенного анализа установлено, что структура подложки соответствует 4Н политипу GaSe, а измеренные периоды решетки селенида галлия составляют $a = 3.7550 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$, $c = 31.8900 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$. Монокристаллическая пленка ZnSe имеет кубическую структуру $a = 5.6666 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$, что совпадает с результатами работы [26]. Поликристаллическая пленка ZnSe, выращенная на подложке InSe, имеет параметр решетки $a = 5.6650 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

В процессе отжига слоистых кристаллов GaSe в парах Zn происходит межатомное взаимодействие цинка с GaSe и возникает деформация решетки, что способ-

ствует локальному скольжению слоев пакетов в базисной плоскости (001) и образованию прослоек 4Н модификации. Необходимо отметить, что исходящие кристаллы GaSe обладали 2Н политипом с параметрами кристаллической решетки $a = 3.7603 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ и $c = 16.0384 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$, а 4Н политип имеет параметры $a = 3.7550 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$, $c = 31.8900 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ [2,26].

Фоточувствительность полученных ГП $n\text{-ZnSe}/p\text{-GaSe}$ и $n\text{-ZnSe}/p\text{-InSe}$, как и $p\text{-}n$ -гомопереходов, обусловлена пространственным разделением неравновесных носителей заряда контактным электрическим полем перехода. Созданные светом электрон-дырочные пары проходят через границу раздела ГП. Поэтому форма и толщина потенциального барьера, а также состояние границы раздела существенно влияют на величину фототока и отражаются на структуре спектральной зависимости.

ГП с разным типом решеток, в частности неслоистый-слоистый полупроводник, проявляют высокие фотоэлектрические свойства, что свидетельствует об эффективности формирования потенциального барьера в структурах такого типа. Это позволяет проанализировать особенности спектров фотоотклика многих новых ГП и показывает широкие возможности создания полос фоточувствительности необходимого диапазона.

Анализ спектров фоточувствительности ГП ZnSe/GaSe и ZnSe/InSe позволил установить их особенности и выявить тонкую структуру на длинноволновом крае. Спектральная фоточувствительность ГП при комнатной температуре имеет вид полосы, резко ограниченной энергетически с двух сторон (рис. 2).

Свет с энергией $h\nu < E_{g1}$ ($E_{g1} = 2.7 \text{ eV}$ — ширина запрещенной зоны фронтального полупроводника ZnSe) непосредственно поглощается в приповерхностной области базового полупроводника с E_{g2} (GaSe (2.0 eV) или InSe (1.25 eV)), где одновременно сосредоточена область $p\text{-}n$ -перехода. То есть в таких ГП используется эффект „окна“ — свет определенной энергии ($E_{g2} < h\nu < E_{g1}$) беспрепятственно проходит фронтальный полупроводник, а области фотогенерации и ОПЗ совпадают. Генерированные фотоносители разделяются электрическим полем и формируют длинноволновый край фоточувствительности. Как видно с рис. 2, край имеет резкий характер и наблюдается острый максимум. Такие особенности спектра являются следствием экситонного поглощения в слоистых кристаллах GaSe и InSe. Отмеченная особенность спектра свидетельствует

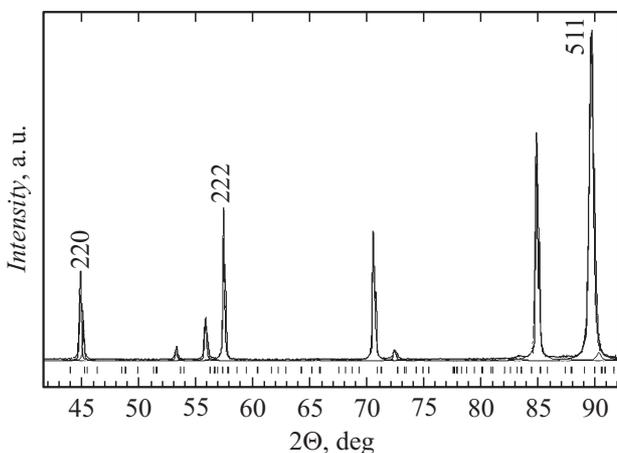


Рис. 1. Рентгенограмма ГП $n\text{-ZnSe}/p\text{-GaSe}$.

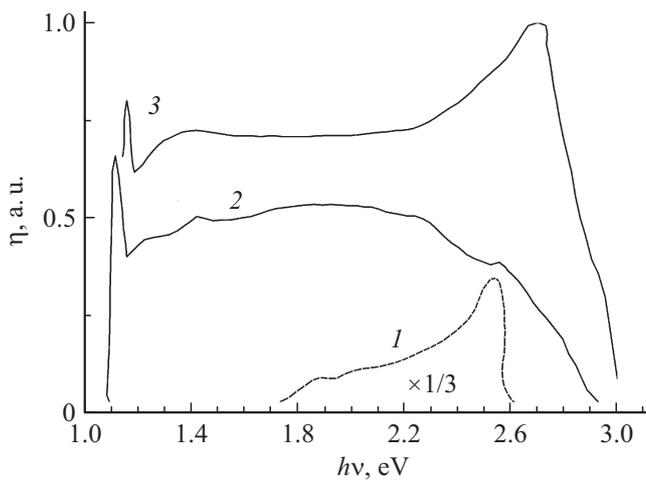


Рис. 2. Спектральная характеристика гетеропереходов *n*-ZnSe/*p*-GaSe при 300 К (1), *n*-ZnSe/*p*-InSe при 300 К (2) и при 120 К (3).

также о формировании обедненной области в подкладке из слоистого кристалла.

Как видно с рис. 2, ГП *n*-ZnSe/*p*-GaSe и *n*-ZnSe/*p*-InSe имеют широкополосный характер спектра, а квантовая эффективность фототока практически является постоянной на всем участке этой полосы. Со снижением температуры от 300 до 120 К в ГП *n*-ZnSe/*p*-InSe фоточувствительность растет, а спектральная полоса смещается в высокоэнергетическую сторону. Это обусловлено тем, что при низких температурах растет величина потенциального барьера ГП, а следовательно, и расширяется область пространственного заряда. Поэтому сбор фотоносителей барьером увеличивается, что влияет на увеличение фоточувствительности. Поскольку в используемых полупроводниках коэффициент температурного сдвига запрещенной зоны отрицателен, поэтому зоны обоих контактирующих материалов сдвигаются на соответствующую величину в сторону меньших длин волн спектра при уменьшении температуры измерения.

На рис. 3 представлены ВФХ изготовленных ГП ZnSe/InSe при разных частотах и комнатной температуре. В координатах C^2 от V они линейны не во всей области прилагаемых напряжений. В частности, наилучшая линейность зависимости наблюдается в интервале от -0.4 до $+0.2$ В. Причем в области больших обратных напряжений характеристики при разных частотах практически выходят на насыщение, так же как и при небольших прямых смещениях. Такое поведение характеристик может быть обусловлено перераспределением спада напряжения между обедненной областью и квазинейтральными областями ГП. Линейность характеристик указывает также на резкий характер сформированного в InSe *p*-*n*-перехода.

ВФХ проявляют сильную частотную зависимость. Как известно, такая зависимость наблюдается в диодах, в которых последовательным сопротивлением пренебречь

невозможно. Поэтому для корректного определения диффузионного потенциала емкостные напряжения отсечки аппроксимировались согласно функциональной зависимости:

$$V_c = f(\omega^2), \text{ при } \omega \rightarrow 0. \quad (1)$$

Такая зависимость представлена на вставке к рис. 3. Величина потенциального барьера составляла ~ 0.18 eV и может быть использована для построения зонной энергетической диаграммы ГП.

Величина ϕ_b использовалась в дальнейшем для построения энергетической зонной диаграммы ГП, которая показана на рис. 4.

Значения положений уровня Ферми в *n*- и *p*-полупроводниках оценивались по значениям концентраций основных носителей на основе соотношения

$$|E_{c(v)} - E_F| = kT \ln[N_{c(v)}/N_{n(p)}], \quad (2)$$

где $E_{c(v)}$ — энергия для зоны проводимости (потолка валентной зоны), E_F — энергия Ферми, $N_{c(v)}$ — эф-

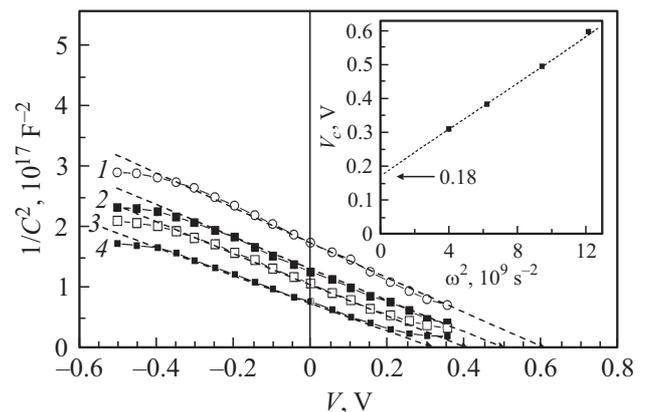


Рис. 3. ВФХ ГП *n*-ZnSe/*p*-InSe при разных частотах: 1 — 17,5, 2 — 15, 3 — 12,5, 4 — 10 кГц. На вставке частотная зависимость емкостных напряжений отсечки $T = 295$ К.

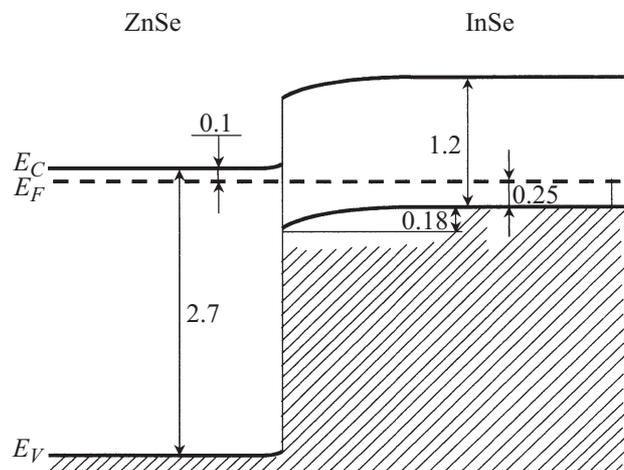


Рис. 4. Зонная диаграмма гетероперехода *n*-ZnSe/*p*-InSe.

фактивная плотность состояний в соответствующих зонах, $N_{c(p)}$ — концентрация основных носителей заряда. Особенностью данной диаграммы есть то, что большая часть обедненной области находится в p -области. Это подтверждается исследованиями спектров фотоответа данных ГП, край полосы фоточувствительности которых формируется поглощением света в InSe.

Заключение

Отжиг слоистых кристаллов GaSe и InSe в парах Zn в термодинамических равновесных условиях приводит к образованию на поверхности GaSe монокристаллических слоев ZnSe с параметрами кристаллической решетки $a = 5.6666 \cdot 10^{-1}$ nm, а на поверхности InSe поликристаллических слоев ZnSe кубической структуры $a = 5.6650 \cdot 10^{-1}$ nm. Созданы фоточувствительные ГП $n\text{-ZnSe}/p\text{-GaSe}$ и $n\text{-ZnSe}/p\text{-InSe}$. Построена зонная диаграмма для структур $n\text{-ZnSe}/p\text{-InSe}$.

Список литературы

- [1] Yoffe A.D. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1973. Vol. 3. P. 147–170.
- [2] Terhell J.C.J.M. // Prog. Cryst. Growth Ch. 1983. N 7. P. 55–110.
- [3] Wisotzki E., Klein A., Jaegermann W. // Thin Sol. Films. 2000. Vol. 380. N 1. P. 263–265.
- [4] Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. // Письма ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 80–88.
- [5] Катеринчук В.Н., Кудринский З.Р., Хомяк В.В., Орлецкий И.Г., Нетяга В.В. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 7. С. 935–938.
- [6] Бакуменко В.Л., Чишко В.Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 10. С. 2000–2002.
- [7] Бакуменко В.Л., Ковалюк З.Д., Курбатов Л.Н., Тагаев В.Г., Чишко В.Ф. // ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 8. С. 1573–1577.
- [8] Хандошко В.А., Кудринский З.Р., Ковалюк З.Д. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 4. С. 564–569.
- [9] Kovalyuk Z.D., Katerynychuk V.M., Savchuk A.I., Sydor O.M. // Mater. Sci. Engin. 2004. Vol. 109. N 1–3. P. 252–255.
- [10] Катеринчук В.Н., Кудринский З.Р. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 3. С. 320–323.
- [11] Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. In: Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures / Ed. by H.P. Hughes, H.I. Starnberg. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 317–402.
- [12] Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 5. P. 3766–3798.
- [13] Бахтинов А.П., Кудринский З.Р., Литвин О.С. // ФТП. 2011. Т. 53. Вып. 10. С. 2045–2050.
- [14] Lei S., Ge L., Liu Z., Najmaei S., Shi G., You G., Lou J., Vajtai R., Ajayan P.M. // Nano Lett. 2013. Vol. 13. N 6. P. 2777–2781.
- [15] Late D.J., Liu B., Luo J., Yan A., Matte H.S.S.R., Grayson M., Rao C.N.R., Dravid V.P. // Advanc. Mater. 2012. Vol. 24. N 26. P. 3549–3554.
- [16] Hu P.A., Wen Z., Wang L., Tan P., Xiao K. // ACS Nano. 2012. Vol. 6. N 7. P. 5988–5994.
- [17] Mudd G.W., Svatek S.A., Ren T., Patane A., Makarovskiy O., Eaves L., Beton P.H., Kovalyuk Z.D., Lashkarev G.V., Kudrynskiy Z.R., Dmitriev A.I. // Advanc. Mater. 2013. Vol. 25. N 40. P. 5714–5718.
- [18] Ковалюк З.Д., Политанская О.А., Сидор О.Н., Маслюк В.Т. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 11. С. 1321–1326.
- [19] Георгобиани А.Н., Шейнкман М.К. Физика соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [20] Махний В.П., Мельник В.В., Орлецкий И.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 8. С. 21–25.
- [21] Makhniy V.P., Khusnutdinov S.V., Gorley V.V. // Acta Phys. Polon. A. 2009. Vol. 116. N 5. P. 859–861.
- [22] Naval V., Smith C., Ryzhikov V., Naydenov S., Alves F., Karunasiri G. // Advanc. in OptoElectron. 2010. Vol. 2010. P. 619 571(1)–619 571(5).
- [23] Rao G.K., Bangera K.V., Shivakumar G.K. // Sol. St. Electron. 2010. Vol. 54. N 8. P. 787–790.
- [24] Bouhdada A., Hanzaz M., Vigue F., Faurie J.P. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. N 1. P. 171–173.
- [25] Williams R.H., McEvoy A.J. // J. Vac. Sci. Technol. 1972. Vol. 9. N 2. P. 867–870.
- [26] Гавриленко В.И., Грехова А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. 608 с.