

05:06

Формирование $p-n$ -перехода в ходе твердофазных химических реакций с участием суперионных кристаллов

© И.Х. Акопян, М.В. Заморянская, Я.В. Кузнецова, Б.В. Новиков, Д.А. Цаган-Манджиева

НИИ физики СПбГУ им. В.А. Фока, Санкт-Петербург

E-mail: boho1933@mail.ru

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 27 февраля 2012 г.

Показана принципиальная возможность формирования полупроводниковых гетеропереходов в системах $AgI-Ag_2HgI_4-HgI_2$ и $CuI-Cu_2HgI_4-HgI_2$, образованных в результате контролируемых диффузией твердофазных химических реакций. Методами экситонной спектроскопии и рентгено-спектрального микроанализа получены концентрационные профили диффундирующих ионов в образованных системах. Измерены ВАХ гетерограниц между тройным соединением и бинарными кристаллами в темноте и при освещении.

В настоящее время наиболее распространенными методами получения полупроводниковых гетеропереходов (ГП) являются методы молекулярно-пучковой, жидкостной и газофазной эпитаксий [1]. В основе предложенного нами способа образования ГП для полупроводниковых кристаллов с ионной проводимостью лежат контролируемые ионной диффузией твердофазные химические реакции (ТФХР) между соответствующими монокристаллами при их поверхностном контакте, в первую очередь реакции образования тройных суперионных полупроводников. Как правило, химические реакции в твердом теле характеризуются очень малыми скоростями протекания, однако в этом случае высокая ионная подвижность в кристаллах-продуктах реакции обеспечивает значительные скорости реакции уже при сравнительно невысоких температурах. Варьируя температурой и продолжительностью реакции, можно влиять на процесс ионной диффузии, резкость и стабильность границ раздела между исходными кристаллами и кристаллом-продуктом реакции.

На первом этапе исследования подходящими кристаллами-реагентами представляются полупроводниковые суперионные кристаллы иодидов и халькогенидов серебра и меди, с одной стороны, и кристаллы, образующие с первыми в результате ионной диффузии тройные суперионные соединения, с другой. При комнатной и более низких температурах большинство кристаллов иодидов и халькогенидов серебра и меди обладает преимущественно электронной проводимостью. Ширина запрещенной зоны этих электронно-ионных проводников лежит в достаточно широких пределах от 0.9 eV (β -Ag₂S) до 3.1 eV (γ -CuI), что создает хорошие предпосылки для создания полупроводниковых гетероструктур с окнами прозрачности в разных спектральных областях. К тому же некоторые электронно-ионные полупроводники при температурах, меньших температуры перехода в суперионное состояние, обладают биполярной проводимостью, т.е. могут быть и n , и p -типа проводниками в зависимости от чистоты, стехиометрии, способа приготовления.

В данной работе для изучения процессов образования в результате ТФХР гетерограниц между полупроводниками в качестве модельных были выбраны системы AgI–HgI₂ и CuI–HgI₂. Продуктами этих реакций являются суперионные соединения Ag₂HgI₄ и Cu₂HgI₄ соответственно. Температуры фазовых переходов в суперионное состояние (T_S) в Ag₂HgI₄ и Cu₂HgI₄ равны 52 и 70°C соответственно. Все соединения — прямозонные полупроводники, края поглощения которых формируются прямыми разрешенными экситонными переходами.

Ранее реакции между монокристаллами при их поверхностном контакте в разных геометриях при температурах от комнатной до 150°C изучались нами методами экситонной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и методом дифференциальной сканирующей калориметрии [2,3]. Была исследована температурная зависимость скорости реакции и было показано, что реакции с образованием суперионного кристалла идут во всем изученном температурном диапазоне. Однако скорости реакций сильно зависят от температуры. С увеличением температуры скорость возрастает, имея скачок (по крайней мере на 2 порядка) вблизи температуры фазового перехода тройного соединения в суперионное состояние. При температурах реакции выше T_S в результате встречной диффузии катионов ртути и серебра образуется монолитная сплошная гетерофазная система, состоящая из узкого слоя тройного соединения находящихся с обеих

сторон от него областей смеси фаз тройного и соответствующего бинарного соединений. Толщина слоя тройного кристалла зависела от температуры, времени реакции и режима охлаждения.

Обнаружено, что скорость реакции зависит от взаимного расположения кристаллографических осей взаимодействующих монокристаллов — в геометрии, когда реакционная диффузия протекает вдоль плоскости слоев HgI_2 , т.е. перпендикулярно оси C_4 , скорость значительно выше.

В данной работе для изучения положения межфазных границ в образованных гетероструктурах, их резкости и стабильности вышеуказанные методы исследования были дополнены рентгеноспектральным микроанализом с использованием электронного микроскопа JEOL JSM6389LA.

При различных режимах реакции изучались пространственное распределение кристаллических фаз в зоне реакции, протяженность обеих гетерограниц, концентрационное распределение элементов (катионов серебра (меди), ртути и иода) вдоль оси диффузии.

Были получены карты и профили распределения основных элементов в области гетерограниц для систем различной геометрии и различных режимов твердофазной реакции.

На рис. 1, *a, b* даны карты распределения катионов серебра и ртути в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$, полученной в результате твердофазной реакции при 110°C в геометрии, при которой направление ионной диффузии перпендикулярно оптическим осям исходных кристаллов (диффузия вдоль слоев). Чем светлее область, тем выше интенсивность линий соответствующих элементов. На рис. 1, *b* показан концентрационный профиль основных элементов (ионов серебра и ртути) в данной системе.

Анализ карт распределения элементов в различных системах показывает, что всегда при разных температурах роста межфазная граница тройной кристалл — кристалл двуиодной ртути характеризуется большей резкостью по сравнению с границей тройной кристалл–кристалл иодистого серебра (меди). Это согласуется с данными оптических и калориметрических исследований распределения продукта реакции в системах [4], согласно которым в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$ по обе стороны от слоя продукта реакции образуются области смеси кристаллических фаз, при этом область со стороны AgI заметно более широкая.

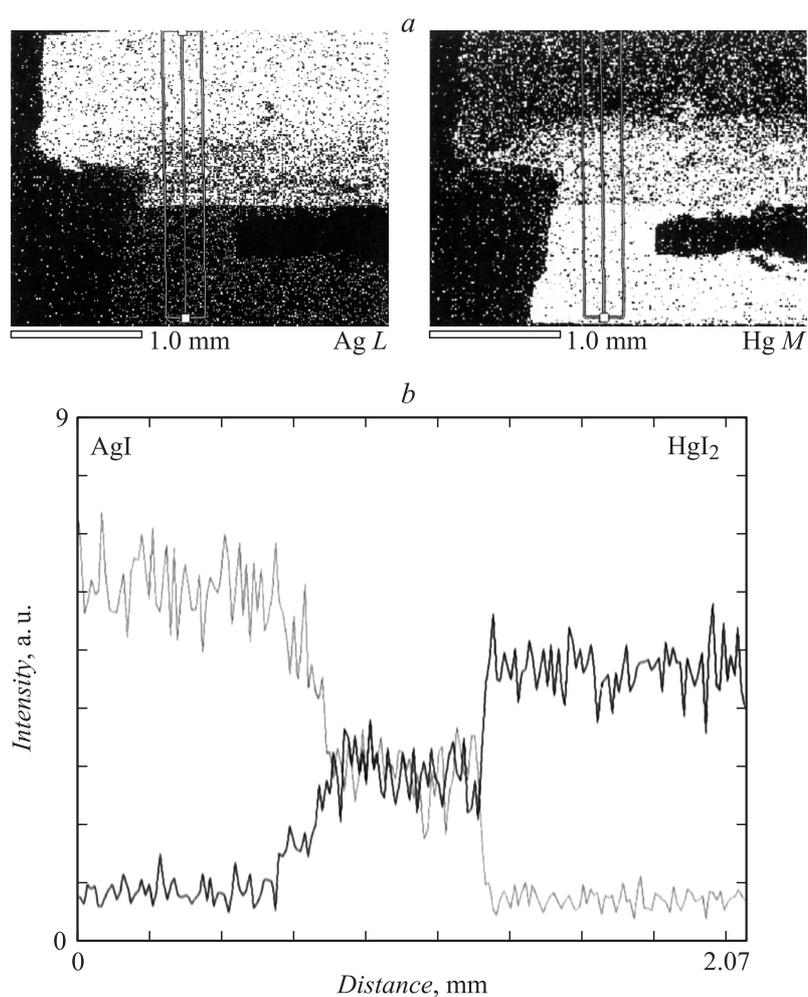


Рис. 1. Карты распределения ионов серебра (*a*) и ртути (*b*) в системе $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$, образованной ТФХР при 110°C в геометрии, при которой направление диффузии перпендикулярно оптическим осям взаимодействующих кристаллов. Приведены масштаб и аналитическая линия. *c* — концентрационные профили ионов серебра (тонкая кривая) и ртути (жирная кривая).

Исследования показали также, что на резкость гетерограниц влияет режим охлаждения: быстрое охлаждение систем, образованных в результате реакций при высоких ($T \geq 100^\circ\text{C}$) температурах, способствует резкости границ.

Далее была изучена возможность образования гетеропереходов в области межфазных границ в полученных системах $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$ и $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$. Методами термо эдс был определен тип проводимости кристаллов-продуктов реакции и кристаллов-реагентов. Монокристаллы тройных суперионных соединений были выращены независимыми химическими методами. Исследования показали, что AgI , CuI и HgI_2 обладают дырочным типом проводимости, в то время как тройные соединения Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4 могут быть получены как n -, так и p -типа. Таким образом, в образованных системах в принципе возможно существование как анизотропных, так и изотипных ГП. Для кристаллов Ag_2HgI_4 , выращенных из раствора в KI , была установлена корреляция типа проводимости монокристаллов со структурой их спектров люминесценции. Показано, что возможное изменение типа проводимости кристаллов в зоне реакции вдоль оси диффузии может контролироваться по изменению спектра излучения связанных на точечных дефектах экситонов при низких температурах.

На базе систем, образованных ТФХР при температурах, немного превышающих T_S тройных кристаллов (при 60°C для системы $\text{AgI}-\text{HgI}_2$ и 100°C для системы $\text{CuI}-\text{HgI}_2$) в геометрии, при которой направление ионной диффузии перпендикулярно оптическим осям исходных кристаллов, были созданы диодные ($\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{HgI}_4$, $\text{Ag}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$, $\text{CuI}/\text{Cu}_2\text{HgI}_4$, $\text{Cu}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$) и триодные ($\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$, $\text{CuI}/\text{Cu}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$) полупроводниковые структуры. Для контактов использовались графитовые стержни и графитовая эмульсия.

При комнатной температуре сняты вольт-амперные характеристики ГП, образованных на обеих границах тройного соединения (продукта реакции) с бинарными кристаллами, показывающие эффекты выпрямления на $p-n$ -перехода. На рис. 2, *a* и *b* представлены типичные вольт-амперные характеристики для переходов $p-n\text{-AgI}/\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ и $n-p\text{-Ag}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$ — соответственно. Исследования проведены при освещении и в темноте. Аналогичные кривые получены для системы $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{HgI}_4-\text{HgI}_2$.

Соединение двух диодных структур навстречу друг другу позволяет создать полупроводниковый триод, такие структуры были получены.

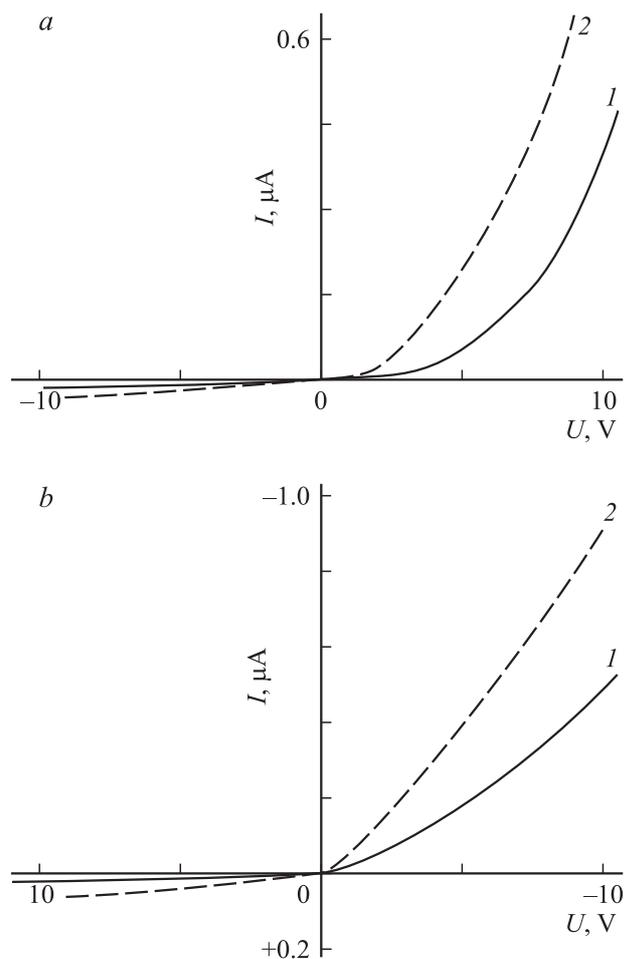


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики $p-n$ -перехода, образованного на гетерогранице $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ (a) и $\text{Ag}_2\text{HgI}_4/\text{HgI}_2$ (b) в темноте (1) и при освещении (2).

Для измерения вольт-амперных характеристик они были включены по схеме с общей базой, где в качестве общей базы были использованы тройные суперионные кристаллы Ag_2HgI_4 и Cu_2HgI_4 n -типа, в качестве

эмиттера — кристаллы AgI и CuI *p*-типа и в качестве коллектора — кристаллы HgI₂ *p*-типа.

Более подробно изучены фотоэлектрические свойства ГП. В монокристаллической системе AgI–Ag₂HgI₄–HgI₂ максимумы в спектральном распределении фотопроводимости при $T = 77$ К были обнаружены при 2.95, 2.64 и 2.95 eV в соответствии с краем поглощения каждого соединения. Поскольку ширина запрещенной зоны $E_g(\text{AgI}) > E_g(\text{Ag}_2\text{HgI}_4) > E_g(\text{HgI}_2)$, то созданная система может представлять и практический интерес, особенно при освещении в направлении роста. В этом случае наличие „окон прозрачности“ позволяет использовать максимальное значение фототока вблизи края поглощения для всех трех соединений.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использовать химические реакции между монокристаллами полупроводниковых соединений с высокой ионной подвижностью для формирования гетеропереходов и последующего создания диодных и триодных систем.

Об использовании химических реакций для создания гетеропереходов сообщалось недавно в [5] — в системе Cu_{2-x}Se–CdS нанопереход формировался в процессе катионного обмена.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении эксперимента В.М. Алжееву и Р.А. Бисенгалиеву.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН (программа П-03, подпрограмма № 2) и гранта 11.37.21.2011 из средств СПбГУ для финансовой поддержки НИР.

Список литературы

- [1] Питер Ю., Мануэль Кардона Основы физики полупроводников. М.: Физмат, 2002. 560 с.
- [2] Akopyan I.Kh., Klochikhin A.A., Novikov B.V., Valakh M.Ya., Litvincuk A.P., Kosazku I. // Phys. St. Sol. (a). 1990. Т. 119. P. 363.
- [3] Akopyan I.Kh., Klochikhin A.A., Novikov B.V. // Proc. XII Intern. Conf. Defects in Insulated Materials. Nordkiren, 1992. P. 942–944.
- [4] Акопян И.Х., Соболева С.А., Новиков Б.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2495–2507.
- [5] Michelle D. Regulacio, Chen Ye, Swo Hon Lim et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133(7). P. 2052–2055.