

Фоточувствительность структур на основе монокристаллов ZnSe

© Г.А. Ильчук[†], В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, Р.Н. Бекимбетов, В.И. Иванов-Омский, Н.А. Украинец

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[†] Государственный университет "Львовська политехника",
79013 Львов, Украина

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 января 2000 г. Принята к печати 13 января 2000 г.)

Термообработкой в вакууме и воздушной среде получены фоточувствительные структуры на основе монокристаллов ZnSe. Исследованы спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования полученных структур в естественном и линейно поляризованном излучении. Обнаружена и исследована поляризационная фоточувствительность структур на основе ZnSe в зависимости от условий их создания и геометрии фоторегистрации. Показано, что фотоплетохроизм в этих структурах возникает при наклонном падении поляризованного излучения. Установлено, что термообработка ZnSe в воздушной среде вызывает понижение фотоплетохроизма, что связывается с интерференционными явлениями в образующихся слоях. Сделан вывод о возможностях применения ZnSe в поляриметрических фотодетекторах коротковолнового диапазона и о новом подходе в диагностике процессов взаимодействия на поверхности ZnSe.

Селенид цинка (ZnSe) принадлежит к числу наиболее перспективных широкозонных материалов $A^{II}B^{VI}$ и находит широкое применение в развитии работ по созданию устройств коротковолновой полупроводниковой электроники и систем отображения информации [1–8]. Исследования фоточувствительности структур различных типов на основе монокристаллов ZnSe до сих пор проводятся исключительно в неполяризованном излучении, хотя для данного соединения наряду с кубической существует вюртцитная модификация [1,7,9]. В тому же ZnSe относится к числу типичных материалов — фаз переменного состава, и его свойства по этой причине "следят" за параметрами термодинамического равновесия, что требует прецизионного контроля условий существования вещества в процессе роста. В настоящей работе рассмотрены результаты первых исследований фоточувствительности в естественном и линейно поляризованном излучении нескольких типов структур, созданных термообработкой ZnSe в разных условиях.

Методика эксперимента

Для получения фоточувствительных структур использовались монокристаллы n -ZnSe, выращенные из расплава, состав которого был близок к стехиометрическому составу соединения. Монокристаллы имели структуру сфалерита с параметром кристаллической решетки, отвечающим приводимому в литературе [9]. Удельное сопротивление таких кристаллов составляет $\rho \approx 10^{10}$ Ом·см и концентрация электронов $n \approx 10^8$ см⁻³ при температуре $T = 300$ К. В интегральном свете кристаллы однородно окрашены в светло-желтый цвет.

С целью создания фоточувствительных структур применялась термообработка монокристаллов n -типа про-

водимости при температуре $T_i \approx 500^\circ\text{C}$ в сухой воздушной среде. Для этого использовались монокристаллические пластины со средними размерами $5 \times 4 \times 2$ мм³, сколотые по кристаллографической плоскости (100). В результате термообработки на поверхности пластин воспроизводимо образуются однородно окрашенные слои p -типа проводимости, цвет которых определяется временем термообработки t_i . С увеличением t_i до 200 мин наблюдалось изменение окраски слоя от лиловой до темно-вишневой. Толщины слоев при этом не превышали 1 мкм.

Реализация аналогичных режимов термообработки при помещении кристаллов n -ZnSe в вакуумную ампулу вплоть до самых больших значений t_i не вызывает каких-либо изменений в окраске исходных кристаллов, хотя и происходит конверсия типа проводимости $n \rightarrow p$ в приповерхностной области пластин. На этом основании изменение окраски приповерхностной области ZnSe при термообработке кристаллов на воздухе следует связывать, по-видимому, с образованием интерференционных окисных слоев, тогда как конверсия типа проводимости n -ZnSe в условиях вакуума отражает только измененные отклонения от стехиометрии в результате диффузионного выхода преимущественно атомов Zn и, следовательно, возникновения акцепторных центров V_{Zn} . Путем удаления скальванием или механической шлифовкой конвертированного слоя со всех сторон подложки, за исключением одной, были получены два типа структур, представляющие собой контакт слоя толщиной $d_l \leq 1$ мкм с подложкой толщиной $d_s \leq 0.5$ –1 мм. В одном из них p -слой представлял собой ZnSe (тип А), а в другом — слой окисла (тип В). Для сравнения с исходными кристаллами создавались также барьеры Шоттки Cu/ n -ZnSe. Они формировались термическим напылением в вакууме меди на поверхность сколов n -ZnSe.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для всех исследованных структур был обнаружен фотовольтаический эффект и проведены исследования спектров фоточувствительности в зависимости от условий получения структур с применением линейно поляризованного излучения. Основные результаты этих исследований сводятся к следующему.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ одной из поверхностно-барьерных структур представлена на рис. 1 (кривая 1). При освещении со стороны барьерного контакта проявляется широкополосный характер спектров фоточувствительности. Длинноволновый экспоненциальный край фоточувствительности характеризуется высокой крутизной $S = \delta(\ln \eta)/\delta(\hbar\omega) \approx 42 \text{ эВ}^{-1}$ и соответствует прямым оптическим переходам в ZnSe, а излом при $\hbar\omega = 2.67 \text{ эВ}$ совпадает с шириной запрещенной зоны E_g этого соединения [1,9]. Отсутствие выраженного коротковолнового спада η в глубине фундаментального поглощения ZnSe указывает на достаточно высокое качество энергетических барьеров, полученных вакуумным термическим напылением

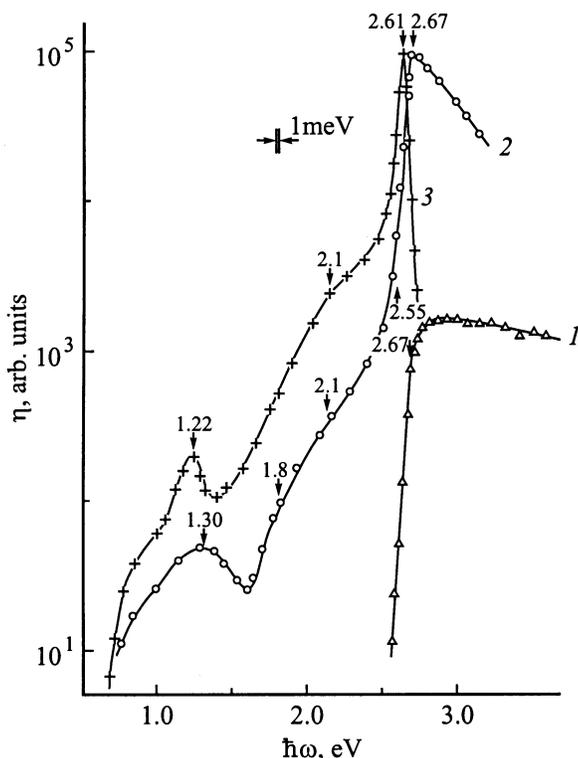


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η барьера Шоттки Cu/n-ZnSe (1) и p - n -структур А-типа на основе ZnSe, полученного термообработкой ZnSe в вакууме при времени $t_i \approx 120$ мин (2,3). Геометрия освещения: 1 — со стороны барьерного контакта, 2 — со стороны p -слоя, 3 — со стороны подложки.

меди на поверхность сколов n -ZnSe. Вольтовая фоточувствительность структур Cu/n-ZnSe в области $\hbar\omega > E_g$ обычно достигала $S_u \approx 0.1 \text{ В/Вт}$ при $T = 300 \text{ К}$. При освещении структур Cu/n-ZnSe со стороны подложки спектры фоточувствительности, как правило, становятся узкоселективными. Это обусловлено тем, что коротковолновая граница зависимости $\eta(\hbar\omega)$ определяется сильным поглощением в ZnSe вблизи E_g .

В случае структур типа А, полученных термообработкой выращенных кристаллов в вакууме, фоточувствительность наблюдается в более широком спектральном диапазоне, чем для барьеров Шоттки (рис. 1, кривая 2). Максимальная вольтовая фоточувствительность оказывается большей при освещении со стороны p -слоя и достигает $\sim 1 \text{ В/Вт}$, т.е. оказывается выше, чем для барьеров Шоттки. Экспоненциальный рост фоточувствительности начинается при $\hbar\omega > 2.55 \text{ эВ}$, и ему можно сопоставить крутизну $S \approx 26 \text{ эВ}^{-1}$, т.е. несколько ниже, чем для барьеров Шоттки. Последний факт может отражать размытие края фундаментального поглощения электрическим полем возникающих в слое p -типа проводимости заряженных дефектов. Энергетическое положение максимума фоточувствительности $\hbar\omega_m = 2.67 \text{ эВ}$ соответствует ширине запрещенной зоны ZnSe [1,9], а коротковолновый спад η можно приписать влиянию оптического поглощения в прилегающем к активной области гомоперехода слое p -типа проводимости. Полная ширина спектров фоточувствительности на полувысоте $\delta_{1/2} \approx 290 \text{ мэВ}$ определяется в основном толщиной p -слоя и, соответственно, параметрами термообработки. При освещении этих структур со стороны подложки (рис. 1, кривая 3) $\hbar\omega_m$ в соответствии с значительным увеличением толщины слоя ZnSe, прилегающего к активной области структуры, еще более смещается в длинноволновую область спектра и возникает резкая коротковолновая граница η вблизи E_g .

Фоточувствительность структур типа А в длинноволновой области $\hbar\omega < E_g$ увеличивается (рис. 1, кривые 2, 3) по сравнению с фоточувствительностью диодов Шоттки, полученных из кристаллов ZnSe непосредственно после выращивания. Это обстоятельство указывает на увеличение концентрации и появление новых типов собственных дефектов решетки в поверхностном слое. Спектры фоточувствительности структур типа А характеризуются также тем, что заметный рост фоточувствительности начинается вблизи $\hbar\omega \approx 0.7 \text{ эВ}$, а кроме этого можно выделить еще по крайней мере три области роста при энергиях $\hbar\omega \approx 1.2$ – 1.3 , 1.8 и 2.1 эВ . Эти особенности свидетельствуют о возникновении в слоях уровней дефектов, удаленных от одной из свободных зон на 0.6 – 0.7 , 1.4 – 1.5 , 2 эВ . Поскольку установлено увеличение длинноволновой фоточувствительности с ростом времени термообработки, есть основания полагать, что образующиеся дефекты обусловлены возникновением вакансий в подрешетке Zn, а также их взаимодействием с дефектами других типов, присутствующими в исходном веществе.

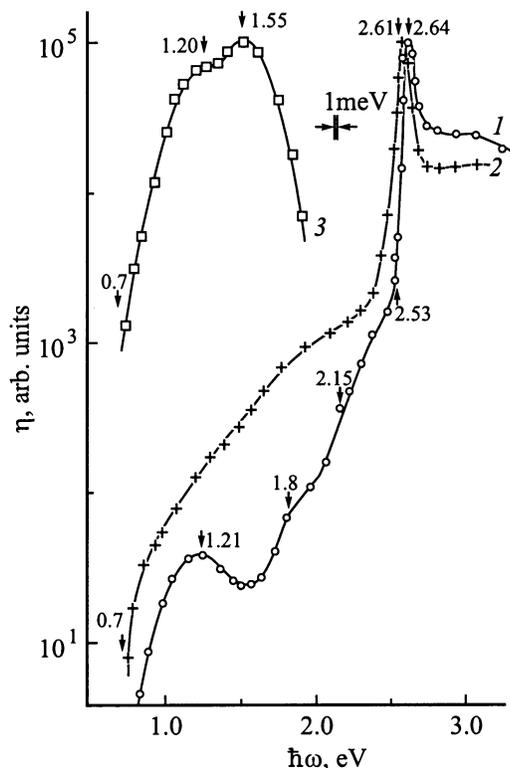


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η p - n -структур B -типа на основе ZnSe, полученных термообработкой n -ZnSe в сухой воздушной среде. t_i , мин: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 150. Освещение со стороны p -слоя.

Структуры типа B , получаемые при термообработке кристаллов ZnSe на воздухе, обнаружили наиболее высокую фоточувствительность среди созданных разными методами на одном и том же исходном веществе. Для лучших структур этого типа, полученных при временах термообработки $t_i \approx 15$ –30 мин, максимальная вольтовая фоточувствительность достигла 10^2 В/Вт при $T = 300$ К в условиях освещения со стороны слоев, что значительно превосходит аналогичные параметры барьеров Шоттки и структур типа A .

В структурах типа B при их освещении со стороны слоев фотовольтаический эффект, как и в структурах типа A , охватывает широкий спектральный диапазон от 0.7 до 3.3 эВ (рис. 2), а спектральный контур η , соответствующий образцам с $t_i < 30$ мин, напоминает характерный для случая термообработки ZnSe в вакууме (рис. 1). С ростом t_i , как видно из рис. 2, растет вклад длинноволновой фоточувствительности настолько, что уже начиная с $t_i > 150$ мин в спектре η доминирует широкая длинноволновая компонента ($\delta_{1/2} \approx 650$ мэВ). Для структур типа B спектральное положение проявляющихся особенностей в спектрах длинноволновой фоточувствительности, которые отмечены стрелками (рис. 2), близко к наблюдаемому в спектрах η структур типа A (рис. 1). На этом основании можно считать, что

возникающие в конвертированных слоях энергетические уровни при термообработке ZnSe в вакууме и на воздухе близки между собой. Поэтому можно предполагать, что естественное легирование ZnSe при исследованных температурах термообработки определяется в основном изменением отклонений от стехиометрии в приповерхностном слое ZnSe. В то же время проявляющийся в спектрах фоточувствительности структур типа B коротковолновый порог вблизи 2 эВ позволяет предполагать, что в результате взаимодействия ZnSe с воздушной средой, и в первую очередь кислородом, на поверхности образуются слои окислов, ширина запрещенной зоны которых оказывается меньше E_g ZnSe.

В случае освещения структур типа B со стороны тонких слоев, как видно из рис. 2, доминирует фоточувствительность в области окологкраевого поглощения ZnSe. С ростом t_i энергия положения максимума краевой полосы несколько меньше E_g ZnSe и смещается в длинноволновую область, а сами спектры становятся более узкоселективными ($\delta_{1/2} \approx 60$ –70 мэВ) относительно спектров структур типа A . Эти особенности структур типа B связаны с усилением влияния поглощения в прилегающем к активной области слое p -типа проводимости.

При освещении линейно поляризованным излучением вдоль нормали к фотоприемной поверхности фоточувствительность барьеров Шоттки, а также структур типов A и B практически не зависит от пространственной ориентации вектора электрического поля световой волны \mathbf{E} относительно кристаллографических осей в кристалле подложки. Это обстоятельство соответствует изотропному характеру фотоактивного поглощения в подложках ZnSe, имеющих сфалеритную структуру. Поэтому естественный фотоэффект в структурах на основе ZnSe не наблюдается [10].

Во всех структурах, полученных из n -ZnSe, обнаруживается только "наведенный фотоэффект", когда угол падения линейно поляризованного излучения на поверхность становится отличным от 0° [11]. Типичные результаты экспериментальных зависимостей фототока короткого замыкания i^{\parallel} и i^{\perp} (символы \parallel и \perp отвечают параллельной и перпендикулярной ориентациям \mathbf{E} относительно плоскости падения излучения) от угла падения θ излучения на фотоприемную поверхность структур приведены на рис. 3. Для барьеров Шоттки и структур типа A угловые зависимости фототоков во всей области фоточувствительности согласуются с соотношениями Френеля [12]. Действительно, в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ (ПП — плоскость падения излучения) фототок вначале возрастает, проходит через максимум и только затем начинает падать (кривая 1), тогда как в поляризации $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ фототок монотонно падает с ростом θ (кривая 3). Возрастание фототока в ~ 1.3 раза соответствует устранению потерь на отражение для световой волны в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ в окрестности псевдобрюстеровского угла. Такой же характер угловых зависимостей $i^{\parallel}(\theta)$ и $i^{\perp}(\theta)$ обнаруживается и в случае структур типа B , но только при их освещении со стороны не

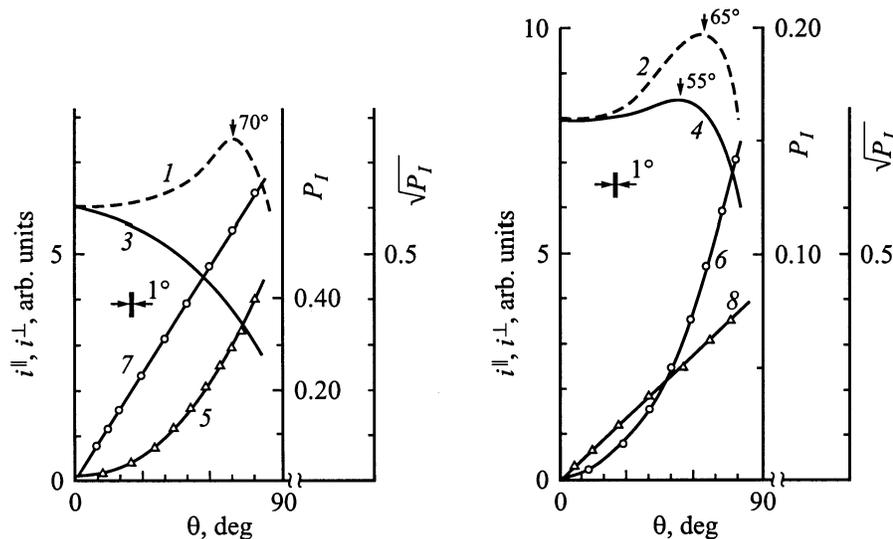


Рис. 3. Зависимости фототоков короткого замыкания i^{\parallel} (1, 2), i^{\perp} (3, 4) и коэффициента наведенного фотоплекроизма P_I (5, 6), $\sqrt{P_I}$ (7, 8) структуры, полученной термообработкой n -ZnSe в сухой воздушной среде при $t_t = 10$ мин. 1, 3, 5, 7 — освещение со стороны подложки, $\hbar\omega \approx 2.60$ эВ; 2, 4, 6, 8 — освещение со стороны p -слоя, $\hbar\omega \approx 2.64$ эВ.

взаимодействовавшей при термообработке поверхности подложки. Как только в качестве регистрирующей плоскости в структурах B -типа используется поверхность пленок, полученных в результате термообработки ZnSe на воздухе, характер угловых зависимостей $i^{\perp}(\theta)$ (рис. 3, кривая 4) становится подобным случаю $E \parallel$ ПП (рис. 3, кривые 1 и 2).

Как следует из рис. 3 (кривые 5–8), коэффициент наведенного фотоплекроизма во всех полученных нами структурах следует закону

$$P_I \sim \theta^2.$$

Важно подчеркнуть, что при $\theta = 0^\circ$ фотоплекроизм во всех полученных на основе кристаллов ZnSe структурах отсутствует, и все угловые зависимости $P_I(\theta)$ ”выходят” из нуля. Это обстоятельство позволяет квалифицировать наблюдаемый при $\theta \neq 0^\circ$ фотоплекроизм как наведенный [11].

Угловые зависимости наведенного фотоплекроизма барьеров Шоттки, структур A -типа при освещении со стороны слоя и подложки, а также структур B -типа при освещении только со стороны подложки оказались близкими, и оценка на их основе показателя преломления n дает значение, которое соответствует известному для ZnSe [9]. При переходе в структурах B -типа к освещению линейно поляризованным излучением со стороны образованных в результате взаимодействия ZnSe с воздушной средой слоев одновременно с аномалией угловой зависимости $i^{\perp}(\theta)$ наблюдается сильное падение коэффициента наведенного фотоплекроизма P_I от 40 до 12–15% при $\theta \approx 75^\circ$ для разных структур с p -слоями в зависимости от времени термообработки. С учетом результатов работ [13–16] обнаруженное уменьшение P_I , которое наступает в результате взаимодействия ZnSe

с воздушной средой, может быть связано с явлениями интерференции излучения в образующихся слоях и их антиотражающими слоями.

Спектральные зависимости коэффициента наведенного фотоплекроизма для типичных структур на основе ZnSe сопоставлены на рис. 4. Видно, что при поступлении излучения в активную область структур со стороны ZnSe коэффициент фотоплекроизма находится на уровне 40% и постоянен в области их фоточувствительности (рис. 4, кривые 1 и 3). Эти результаты находятся в соответствии с анализом, проведенным без

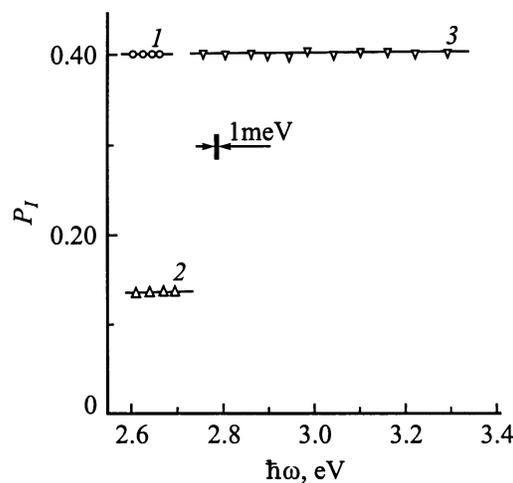


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента наведенного фотоплекроизма P_I . 1, 2 — структуры, полученные термообработкой n -ZnSe в сухой воздушной среде при $t_t = 10$ мин; 3 — поверхностно-барьерная структура Cu/ n -ZnSe. Геометрия освещения: 1 — со стороны p -слоя, 2 — со стороны подложки ZnSe, 3 — со стороны барьерного контакта. $\theta = 75^\circ$.

учета интерференционных явлений [11]. Как только излучение попадает в активную область структуры со стороны слоя, образовавшегося на поверхности ZnSe при взаимодействии с воздушной средой, коэффициент фотоплеохроизма в области высокой фоточувствительности падает, что, согласно [13–16], может быть обусловлено антиотражающими свойствами таких слоев.

В целом полученные результаты открывают возможности применения монокристаллов ZnSe при создании фотодетекторов коротковолнового спектрального диапазона, которые практически "слепые" к излучению при энергиях фотонов $\hbar\omega < 2.55$ эВ или узкоселективные (структуры А- и В-типа) и допускают экспрессный переход от поляризационно-нечувствительного к поляриметрическому режиму фоторегистрации с плавной регулировкой коэффициента фотоплеохроизма посредством изменения угла падения линейно поляризованного излучения. Следует также указать на новую возможность контроля модификации поверхности ZnSe в результате взаимодействий с окружающей средой посредством поляризационной спектроскопии фотоактивного поглощения.

Список литературы

- [1] M. Aueu, J.S. Prener. *Physics and Chemistry of II–VI Compounds* (North–Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967).
- [2] *Физика соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. А.Н. Георгобани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [3] L.A. Kolodziejcki, R.G. Gunshor, N. Otsuka, P.B. Gu, Y. Hefetz, A.V. Nurmiko. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1482 (1986).
- [4] J. Misiewicz, C. Huber, D. Heiman. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 372 (1993).
- [5] A.L. Gurskii, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, J. Sollner, H. Hamadeh, M. Heuken. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 705 (1996).
- [6] A. Burger, M. Roth. *J. Cryst. Growth*, **70**, 386 (1984).
- [7] B.L. Sharma, P.K. Purohit. *Semiconductor Heterostructures* (Pergamon Press, Holl., 1974).
- [8] А.В. Симашкевич. *Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [9] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1978).
- [10] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **30**, 1921 (1996).
- [11] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1999).
- [12] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light* (North–Holland Publ. Co., Amsterdam, 1977).
- [13] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **31**, 245 (1997).
- [14] Т. Вальтер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Г.В. Шок. *ФТП*, **31**, 806 (1997).
- [15] А. Бердинобатов, Н. Назаров, В.М. Саркисова, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 642 (1998).
- [16] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Schock. *Sol. St. Phenomena*, **67–68**, 421 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Photosensitivity of ZnSe-based structures

G.A. Il'chuk[†], V.Yu. Rud'^{*}, Yu.V. Rud',
R.N. Bekimbetov, V.I. Ivanov-Omskii, N.A. Ukrainets

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[†] State University,
79013 L'vov, Ukraine

^{*} State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia