

УДК 621.315.592

З. Р. КУДРИНСКИЙ, д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК

Украина, Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ
E-mail: kudrynskyi@gmail.com

ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ОТЖИГОМ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe И InSe В ПАРАХ ЦИНКА

Показан способ создания гетеропереходов из полупроводников с разным типом решетки. На подложках, изготовленных из слоистых кристаллов GaSe и InSe, отожженных в парах Zn, получены гетеропереходы n-ZnSe-p-GaSe и n-ZnSe-p-InSe, фоточувствительные в ближней инфракрасной и видимой областях спектра. Способ открывает широкие возможности изготовления гетероструктур с заданной полосой чувствительности.

Ключевые слова: слоистые кристаллы, гетеропереходы, отжиг, спектральные характеристики, вольт-фарадные характеристики.

Слоистые полупроводниковые кристаллы GaSe и InSe обладают анизотропными свойствами, которые обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле. Каждый слой таких кристаллов содержит четыре атомные плоскости Se–Ga–Ga–Se (Se–In–In–Se), расположенные перпендикулярно оси симметрии C гексагонального кристалла. Межатомные связи внутри слоев – ионно-ковалентного типа, между соседними слоями – типа слабых Ван-дер-Ваальсовых. Низкая плотность оборванных связей на поверхности Ван-дер-Ваальса позволяет применять слоистые кристаллы в качестве подложек для выращивания молекулярных, металлических наноструктур, а также гетероструктур на основе полупроводниковых материалов с различной симметрией и периодом кристаллической решетки [1–2]. На основе слоистых монокристаллов GaSe, InSe уже созданы фоточувствительные радиационно-стойкие структуры [3]. Настоящая же работа посвящена исследованию режимов отжига слоистых кристаллов GaSe и InSe в парах цинка для разработки гетеропереходов на их основе, фоточувствительных в заданной области спектра.

В экспериментах использовали монокристаллические слитки селенидов индия и галлия, выращенные методом Бриджмена. Благодаря их хорошей слоистости можно было путем скола по плоскостям спайности получать образцы заданной толщины с зеркальной поверхностью, не требующей дальнейшей обработки [4].

Для создания гетероструктур использовали легированные кадмием монокристаллы GaSe. Кристаллы селенида индия, также легированные Cd, были выращены из нестехиометрического состава, а именно $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$. Образцы InSe и GaSe, помещенные в вакуумированную до остаточного давления около 10^{-5} Торр кварцевую ампулу, отжигали в парах Zn на протяжении двух часов при температуре 400°C . После такой процедуры их базовые поверхности приобретали темно-желтую окраску. При этом сохранялся неизменным цвет внутренней области.

Спектры фоточувствительности изготовленных гетеропереходов (ГП) исследовали с помощью монохроматора МДР-3 с разрешающей способностью 2,6 нм/мм. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

Электрические параметры кристаллов GaSe и InSe при комнатной температуре

Соединение	N_p , см^{-3}	$\mu_{\perp C}$, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\sigma_{\parallel C}$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma_{\perp C}$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$A = \frac{\sigma_{\perp C}}{\sigma_{\parallel C}}$
GaSe	$1\cdot 10^{13}$	35–40	$1\cdot 10^{-8}$	$6\cdot 10^{-5}$	$6\cdot 10^3$
GaSe<Cd>	$5\cdot 10^{14}$	80	$3\cdot 10^{-5}$	$6,2\cdot 10^{-3}$	$2\cdot 10^2$
$\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$ <Cd>	$2\cdot 10^{14}$	60	$5,2\cdot 10^{-5}$	$2,1\cdot 10^{-3}$	41

Здесь N_p – концентрация носителей заряда; $\mu_{\perp C}$ – подвижность носителей заряда вдоль слоя; $\sigma_{\parallel C}$ – проводимость вдоль оси C; $\sigma_{\perp C}$ – проводимость перпендикулярно оси C; A – анизотропия электропроводности.

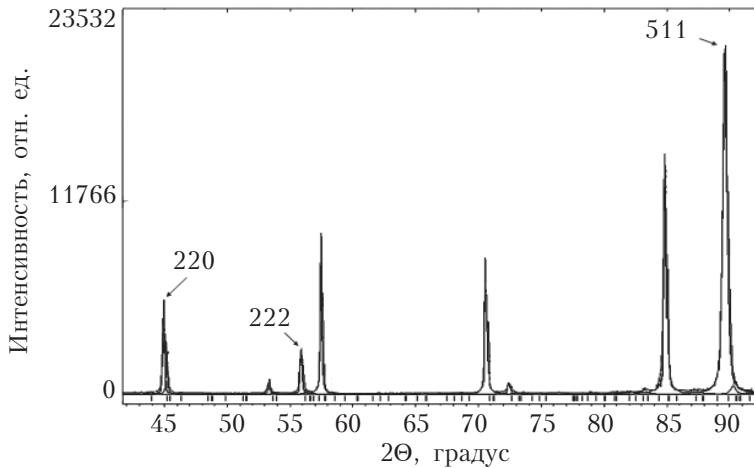


Рис. 1. Рентгенограмма ГП *n*-ZnSe-*p*-GaSe

Вольт-фарадные характеристики (**ВФХ**) ГП исследовались на установке “Schlumberger SI 1255” с компьютерным интерфейсом. Исследования кристаллической структуры проводили рентгенографическим методом на установке ДРОН-3.0, собранной по схеме фокусировки Брэгга – Брентано, в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для обработки полученных дифрактограмм использовали программное обеспечение LATTEK-KARTA.

Электрические параметры монокристаллов GaSe и полученных гетероструктур представлены в **таблице**.

На рентгенограмме гетероструктуры ZnSe-GaSe, приведенной на **рис. 1**, кроме отражений от подложки GaSe, были зарегистрированы также отражения, соответствующие соединению ZnSe – 220, 222, 511. В результате проведенного анализа установлено, что структура подложки соответствует 4Н-политипу GaSe, а измеренные периоды решетки селенида галлия составляют $a=0,37550$ нм, $c=3,18900$ нм. Монокристаллическая пленка ZnSe имеет кубическую структуру с параметром $a=0,56666$ нм, что совпадает с результатами [5]. Поликристаллическая пленка ZnSe, выращенная на подложке InSe, имеет параметр решетки $a=0,56650$ нм.

В процессе отжига слоистых кристаллов GaSe в парах Zn происходит межатомное взаимодействие цинка с GaSe и возникает деформация решетки, что способствует локальному скоплению слоев пакетов в базисной плоскости (001) и образованию прослоек 4Н-модификации. Следует отметить, что исходные кристаллы GaSe относились к 2Н-политипу с параметрами кристаллической решетки $a=0,37603$ нм и $c=1,60384$ нм [6].

Фоточувствительность полученных ГП *n*-ZnSe-*p*-GaSe и *n*-ZnSe-*p*-InSe, как и *p*-*n*-гомопереходов, обусловлена пространственным разделением неравновесных носителей заряда контактным электрическим полем перехода.

Созданные светом электронно-дырочные пары проходят через границу раздела перехода, поэтому форма и высота потенциального барьера, а также состояние границы раздела, обусловленное несогласованностью кристаллических решеток двух полупроводников, существенно влияют на фототок и его спектральную зависимость.

Гетеропереходы, образованные полупроводниками с разным типом решеток, в частности “неслоистый полупроводник – слоистый полупроводник”, имеют хорошие фотоэлектрические характеристики, что свидетельствует об эффективности формирования потенциального барьера в таких структурах. Это позволяет

анализировать особенности спектров фотоотклика многих новых ГП и показывает широкие возможности создания гетероструктур с полосой фоточувствительности необходимого диапазона.

Анализ спектров фоточувствительности ГП ZnSe-GaSe и ZnSe-InSe позволил установить их особенности и выявить тонкую структуру спектра фотоотклика на длинноволновом крае. Спектральная фоточувствительность ГП при комнатной температуре имеет вид полосы, резко ограниченной энергетически с двух сторон (**рис. 2**). Свет с энергией $h\nu < E_{g1}$ ($E_{g1} = 2,7$ эВ – ширина запрещенной зоны фронтального полупроводника ZnSe) поглощается непосредственно в приповерхностной области базового полупроводника с шириной запрещенной зоны E_{g2} (2,0 эВ для GaSe или 1,25 эВ для InSe), где сосредоточена также и область *p*-*n*-перехода. То есть в таких ГП используется эффект “окна” – излучение определенной энергии ($E_{g2} < h\nu < E_{g1}$) беспрепятственно проходит фронтальный полупроводник,

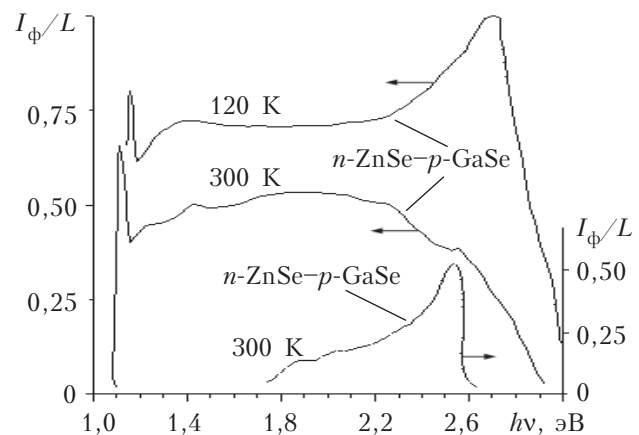


Рис. 2. Спектральная фоточувствительность полученных гетеропереходов при разной температуре (I_{ϕ} – фототок; L – интенсивность освещения)

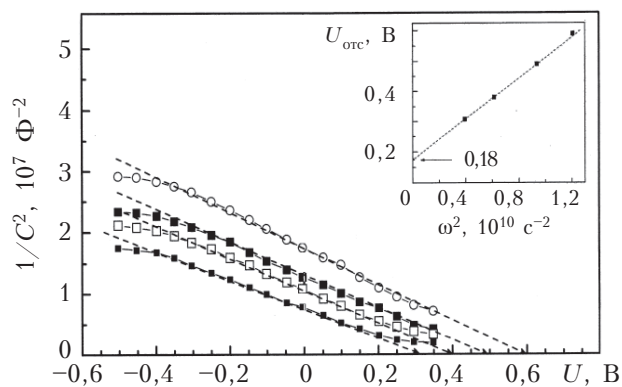


Рис. 3. ВФХ ГП *n*-ZnSe-*p*-InSe при комнатной температуре на разных частотах (в кГц): 1 – 17,5; 2 – 15; 3 – 12,5; 4 – 10 (На вставке – частотная зависимость емкостного напряжения отсечки)

а области фотогенерации и ОПЗ совпадают. Генерированные фотоносители разделяются электрическим полем и формируют длинноволновой край спектра фоточувствительности. Как видно из рис. 2, край спектра резко изменяется и наблюдается острый пик максимума. Такие особенности спектра являются следствием экситонного поглощения в слоистых кристаллах GaSe и InSe, а также свидетельствуют о формировании обедненной области в подложке из слоистого кристалла. Кроме того, из рис. 2 видно, что спектры ГП *n*-ZnSe-*p*-GaSe и *n*-ZnSe-*p*-InSe имеют широкополосный характер, а квантовая эффективность фототока является практически постоянной на всем участке этой полосы. При снижении температуры с 300 до 120 К в ГП *n*-ZnSe-*p*-InSe фоточувствительность растет, а спектральная полоса смещается в высокоэнергетическую область. Это обусловлено тем, что при низких температурах растет величина потенциального барьера ГП, а следовательно, расширяется и область пространственного заряда. Поэтому сбор фотоносителей барьером увеличивается, что сказывается на увеличении фоточувствительности. Поскольку в используемых полупроводниках коэффициент температурного сдвига запрещенной зоны отрицателен, эти зоны обоих контактирующих материалов сдвигаются в сторону меньших длин волн спектра при уменьшении температуры измерения.

На рис. 3 представлены ВФХ изготовленных ГП ZnSe-InSe, полученные на разной частоте при комнатной температуре. В координатах C^2 от U они линейны не во всей области прилаемого напряжения. В частности, наилучшая линейность зависимости наблюдается в интервале от $-0,4$ до $+0,2$ В, причем в области больших значений обратного напряжения характеристики при разных частотах практически выходят на насыщение, так же как и при небольших значе-

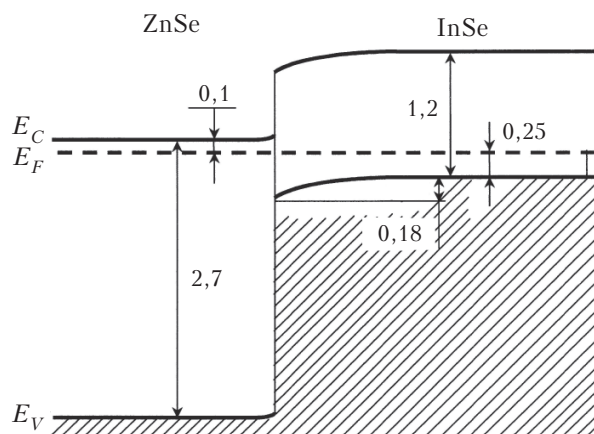


Рис. 4. Зонная диаграмма гетероперехода *n*-ZnSe-*p*-InSe

ниях прямого смещения. Такой характер зависимости может быть обусловлен перераспределением спада напряжения между обедненной областью и квазинейтральными областями ГП. Линейность характеристик указывает также на резкий характер *p*-*n*-перехода, сформированного в InSe. Из рис. 3 также видно, что емкость гетероперехода сильно зависит от частоты. Как известно, это наблюдается в диодах, в которых последовательным сопротивлением пренебречь невозможно. Поэтому для корректного определения диффузионного потенциала емкостное напряжение отсечки аппроксимировалось согласно функциональной зависимости $U_{отс} = f(\omega^2)$ при $\omega \rightarrow 0$. Такая зависимость представлена на вставке рис. 3. Высота потенциального барьера ϕ_0 составляла около 0,18 эВ и использовалась в дальнейшем для построения энергетической зонной диаграммы ГП, которая показана на рис. 4.

Положение уровня Ферми в *n*- и *p*-полупроводниках оценивалось по значениям концентрации основных носителей из соотношений

$$|E_c - E_F| = kT \ln [N_c / N_n],$$

$$|E_v - E_F| = kT \ln [N_v / N_p],$$

где E_c, E_v – энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно;

E_F – энергия Ферми;

N_c, N_v – эффективная плотность состояний в соответствующих зонах;

N_n, N_p – концентрация основных носителей заряда.

Особенность такого перехода в том, что большая часть обедненной зоны находится в *p*-области. Это подтверждается исследованиями спектров фотоотклика данных ГП, край полосы фоточувствительности которых формируется при поглощении излучения в InSe.

Таким образом, в результате исследований установлено, что отжиг слоистых кристаллов GaSe и InSe в парах Zn в термодинамически равновесных условиях приводит к образованию на поверхности GaSe монокристаллических слоев ZnSe, а на поверхности InSe — поликристаллических слоев ZnSe с близкими параметрами кристаллической решетки. Разработанная технология отжига позволила создать гетеропереходы n -ZnSe- p -GaSe и n -ZnSe- p -InSe, фоточувствительные в ближней инфракрасной и видимой областях спектра. Предложенный способ формирования гетеропереходов из полупроводников с разным типом решетки показывает широкие возможности создания гетероструктур с полосой фоточувствительности необходимого диапазона.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Wisotzki E., Klein A., Jaegermann W. Quasi Van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 380, N 1. — P. 263–265.

2. Бахтинов А. П., Водопьянов В. Н., Слынько Е. И. и др. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001) // *Письма в ЖТФ*. — 2007. — Т. 33, № 2. — С. 80–88. [Bakhtinov A. P., Vodop'yanov V. N., Slyn'ko E. I. i dr. // *Pis'ma v ZhTF*. 2007. Vol. 33, N 2. P. 80]

3. Ковалюк З. Д., Политанская О. А., Сидор О. Н., Маслюк В. Т. Электрические и фотоэлектрические характеристики структур на основе слоистых полупроводников InSe и GaSe при облучении электронами с энергией 12,5 МэВ // *Физика и техника полупроводников*. — 2008. — Т. 42, № 11. — С. 1321–1326. [Kovalyuk Z. D., Politanskaya O. A., Sidor O. N., Maslyuk V. T. // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2008. Vol. 42, N 11. P. 1321]

4. Williams R. H., McEvoy A. J. Electron emission studies from GaSe surface // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1972. — Vol. 9, N 2. — P. 867–870.

5. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1987. [Gavrilenko V. I., Grekhova A. M., Korbutyak D. V., Litovchenko V. G. *Opticheskie svoistva poluprovodnikov. Spravochnik*. Kiev: Naukova dumka, 1987]

6. Terhell J. C. J. M. Polytypism in the III-IV layer compound // *Progress in Crystal Growth and Characterization*. — 1983. — N 7. — P. 55–110.

7. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. — Москва: Мир, 1969. [Verma A., Krishna P. *Polimorfizm i politipizm v kristallakh*. Moskva: Mir, 1969]

*Дата поступления рукописи
в редакцию 23.02 2012 г.*

Kudrynskyi Z. R., Kovalyuk Z. D. **Heterojunctions formed by annealing of GaSe and InSe layered crystals in zinc vapor.**

Keywords: layered crystals, heterojunctions, annealing, spectral characteristics, current-voltage characteristics.

The article presents a method of creating heterojunctions based on semiconductors with different lattice types. Substrates manufactured from GaSe and InSe layered crystals were annealed in Zn vapor. This way, n -ZnSe- p -GaSe and n -ZnSe- p -InSe heterojunctions were obtained. The obtained heterojunctions are photosensitive in near and infrared spectral regions. This method opens up great possibilities of producing heterostructures with a desired sensitivity band.

Ukraine, Chernivtsi Department of the I. N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU.

Кудринський З. Р., Ковалюк З. Д. **Гетеропереходи, сформовані відпалом шаруватих кристалів GaSe та InSe в парах цинку.**

Ключові слова: шаруваті кристали, гетеропереходи, відпал, спектральні характеристики, вольт-фарадні характеристики.

Представлено спосіб створення гетеропереходів з напівпровідників з різним типом решітки. На підкладках, виготовлених із шаруватих кристалів GaSe та InSe, відпалених у парах Zn, отримано гетеропереходи n -ZnSe- p -GaSe та n -ZnSe- p -InSe, фоточутливі в ближній інфрачервоній і видимій областях спектру. Спосіб відкриває широкі можливості виготовлення гетероструктур із заданою смугою чутливості.

Україна, Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ.