

С.І. Драпак, З.Д. Ковалюк

Самоорганізація границі розділу гетеропереходів p-GaSe-n-InSe, виготовлених методом посадки на оптичний контакт, в процесі довготривалого зберігання

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде, 5, м. Чернівці, 58001, Україна,
тел: 8(+0372) 52-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

Досліджено зміну параметрів бар'єра в фотодіодах на основі оптичного контакту p-GaSe-n-InSe в процесі старіння. Встановлено, що в результаті довготривалого зберігання внаслідок дифузійного розпливання кисню, адсорбованого на границі розділу, напівпровідникові пластини приходять в тісний контакт, внаслідок чого гетеропереходи набувають нових властивостей, обумовлених квантово-розмірними ефектами.

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, гетероперехід, вольт-амперні характеристики, вольт-фарадні характеристики, від'ємна диференційна провідність, резонансне тунелювання.

Стаття постуила до редакції 18.02.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

I. Вступ

Фотодіоди на основі гетеропереходів (ГП) InSe-GaSe представляють собою аналог кремнієвих структур для роботи в умовах підвищеної радіації [1]. Анізотипний ГП n-InSe-p-GaSe є фактично першою і найбільш дослідженою фоточутливою структурою, виготовленою методом посадки на оптичний контакт [2]. Результати дослідження електричних, фотоелектричних, фотовольтаїчних, люмінесцентних та інших властивостей таких ГП представлено в [3-10]. Причому вважається, що завдяки природній анізотропії хімічних зв'язків в середині та між шарами поверхні шаруватих напівпровідників A_3B_6 , отримані шляхом сколу, завдяки низькій концентрації обірваних зв'язків ($\leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$), є інертними до сорбції сторонніх атомів із атмосфери. Як показують останні дослідження [11], нехтувати впливом шару адсорбованого кисню на фізичні властивості структур на основі напівпровідників A_3B_6 є недоцільним, оскільки в ряді випадків саме цей шар може визначати електрофізичні властивості такого типу контактів. Дані, що стосуються такого важливого з прикладної точки зору питання, як зміна параметрів фоточутливих структур на основі шаруватих напівпровідників, в тому числі і ГП n-InSe-p-GaSe, від часу в літературі відсутні ззагалі.

В даній роботі представлено результати дослідження зміни фізичних властивостей радіаційно-стійких фотодіодів на основі оптичного контакту p-GaSe-n-InSe в процесі довготривалого

зберігання.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Для виготовлення ГП було використано монокристали моноселенідів індію та галію з концентрацією носіїв заряду при кімнатній температурі $n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і $p \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Основною відмінністю при виготовленні досліджуваних ГП від структур, описаних в [3-5,7-10], було використання відносно товстих пластин GaSe ~ 200 замість $\sim 10 \div 40$ мкм, що дозволило уникнути пластичної деформації напівпровідників під час приведення в оптичний контакт і, як наслідок, суттєво зменшити рівень струмів втрат, а також покращити основні характеристики фотоперетворення. Так, наприклад, напруга холостого ходу V_{oc} досліджуваних ГП після виготовлення сягала $0,75 \div 0,8$ В при освітленні їх світлом потужністю 100 мВт/см^2 (проти $0,3 \div 0,65$ В [3-5,7-10] при тих же умовах експерименту). Використання більш товстих пластин моноселенідів індію і галію під час виготовлення ГП дозволило більш точно інтерпретувати механізми струмопереносу у порівнянні з даними, наведеними в [3-5,7-9], оскільки при прямому зміщенні помітну роль стали відігравати струми, які описувалися виразом $J \sim \exp(eV/nkT)$, де діодний коефіцієнт зберігав значення $n \approx 1,2$ у всьому діапазоні досліджуваних

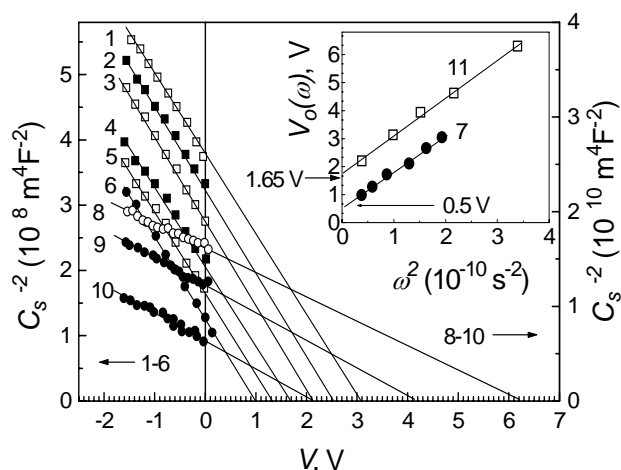


Рис. 1. Вольт-фарадні характеристики ГП n-InSe-p-GaSe після виготовлення (1-6) та після довгострокового зберігання (8-10), виміряні на різних частотах (кГц): 1 – 22; 2 – 9-20; 3 – 18; 4 – 15; 5 – 12; 6 – 10-10; 8-30. На вставці – процедура визначення величини КРП для ГП після виготовлення (7) і після довготермінового зберігання (11). $T = 295$ К.

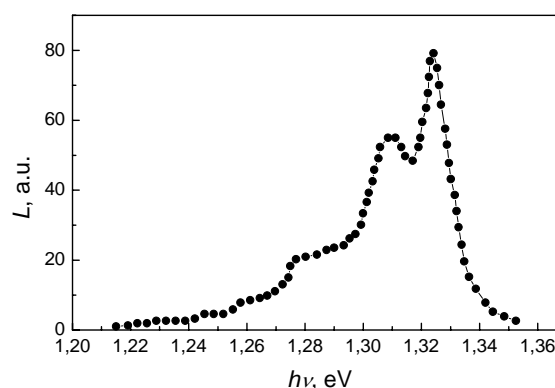


Рис. 2. Спектральний розподіл електролюмінесценції n-InSe-p-GaSe. $T = 77$ К.

температур. Згідно [3-5,7-9], в прямо зміщених ГП основну роль відіграють процеси тунельної рекомбінації.

Як свідчать повторні вимірювання, величина контактної різниці потенціалів (КРП) ϕ_o , визначена із вольт-фарадних характеристик за методикою [12] (рис. 1), анізотипних ГП InSe-GaSe, в процесі довготривалого зберігання (> 10 років) в нормальних умовах зростає більш, ніж в три рази. Причому саме після довготривалого зберігання структури p-GaSe-n-InSe можуть бути описані в рамках моделі Андерсена для ідеальних ГП [13], для яких величина дифузійного згину зон задається виразом:

$$\phi_o = eV_o = (\chi_p + E_{gp} - E_{fp}) - (\chi_n + E_{fn}), \quad (1)$$

де χ_p і χ_n – величини електронної спорідненості напівпровідників p і n-типів провідності, відповідно (для моноселенідів індію і галію $\chi_n = \chi_p = 3,6$ eV [14,15]); E_{gp} – ширина забороненої зони напівпровідника p-типу провідності (E_{gp} для GaSe становить 2,0 eV при $T = 300$ К); E_{fp} , E_{fn} – енергетичне положення рівня Фермі в напівпровідниках p- і n-типу провідності, відповідно ($E_{fp} = 0,18$ eV, $E_{fn} = 0,17$ eV при кімнатній температурі [3,8]).

Більш ніж трикратне зростання ϕ_o свідчить, що ГП, виготовлені методом посадки на оптичний контакт, є структурами напівпровідник-діелектрик-напівпровідник, де роль діелектрика відіграє шар кисню, адсорбованого на границі розділу. Причому цей шар становить собою нерівноважний стан системи з довгим часом релаксації. В процесі довгострокового зберігання, внаслідок дифузійного розпливання кисню, відбувається перебудова границі розділу оптичного контакту p-GaSe-n-InSe з утворенням реального “тісного” контакту між

поверхнями моноселенідів індію і галію. Звертає на себе увагу і факт зменшення ємності досліджуваних ГП в процесі “старіння” (рис. 1), що може бути пов’язано із зменшенням активної площі структур p-GaSe-n-InSe. І, дійсно, дифузія кисню вглиб напівпровідникових пластин (з можливим утворенням оксидів GaO, Ga₂O, Ga₂O₃ зі сторони GaSe, які володіють діелектричними властивостями, і аналогічних оксидів In із сторони InSe) відбувається, в першу чергу, в місцях існування дефектів. Зникнення шару кисню, що спочатку знаходився на границі розділу, призводить до реалізації “тісного” контакту GaSe/InSe. В цьому випадку границею розділу ГП є чергування ділянок “тісного” контакту, які шунтують структуру, і ділянок, хімічний склад яких відрізняється від вихідного (ділянок можливого утворення оксидів). Це припущення підтверджується також дослідженням електролюмінесценції ГП при $T = 77$ К. При однаковому спектральному розподілі випромінювання (рис. 2) спостерігалася чисто візуальна різниця: поява ділянок із різною інтенсивністю випромінювання в той час, як в структурах, досліджуваних одразу після виготовлення, свічення розподілялося рівномірно по всій площі ГП. По попередніх розрахунках із вольт-фарадних характеристик ефективна площа “зістарених” ГП (площа, утворених ділянок “тісного” контакту) складає близько 10% геометричної площі структур. При цьому, якщо проводити розрахунок коефіцієнту корисної дії фотоперетворення таких структур з урахуванням ефективної площі, то його величина знаходиться в межах 10-11% при освітленні структур світлом потужністю 75 мВт/см², що більш, ніж втричі, перевищує аналогічну величину вихідних зразків [6].

Поява ділянок з іншим хімічним складом на

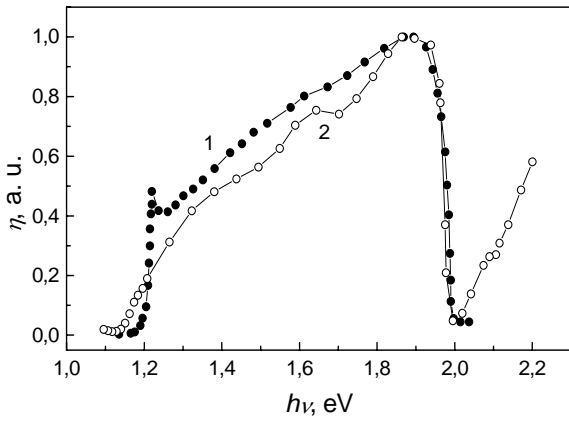


Рис. 3. Спектральна залежність відносної квантової ефективності η вихідного ГП n-InSe-p-GaSe (1) і після довготермінового зберігання (2). $T = 296$ К.

границі розділу ГП n-InSe-p-GaSe в процесі довгострокового зберігання мала би призвести і до виникнення внутрішньої напруженості шарів контактуючих напівпровідників, які знаходяться в безпосередньому контакті з такими новоутвореннями. І, дійсно, спектральна залежність відносної квантової ефективності η “зістареного” ГП

n-InSe-p-GaSe може свідчити про виникнення дефектів на гетерограниці і появи напруженостей. Якщо для вихідних зразків ГП n-InSe-p-GaSe фоточутливість обмежується ширинами заборонених зон контактуючих матеріалів (рис. 3, крива 1), то в спектральному розподілі “зістарених” структур з’являється ряд особливостей (рис. 3, крива 2). По-перше, це зникнення екситонної смуги, що вже саме по собі свідчить про “погіршення якості гетерограниці”. По-друге, поява фоточутливості ГП за краєм фундаментального поглинання контактуючих напівпровідників, згідно [16], свідчить про утворення об’ємних дефектів на границі розділу. І, на кінець, поява фоточутливості в короткохвильовій області пов’язується в літературі із пластичною деформацією шаруватих напівпровідників, що і свідчить про появу напруженостей в шарах, які прилягають до гетерограниці. Слід відмітити, що механічне пошкодження структур в процесі довготривалого зберігання цілком виключене, оскільки фотодіоди зберігалися в корпусах.

Внаслідок довготермінової перебудови границі розділу фотодіоди на основі ГП n-InSe-p-GaSe набувають нових властивостей, обумовлених квантово-розмірними ефектами. Так, наприклад, при

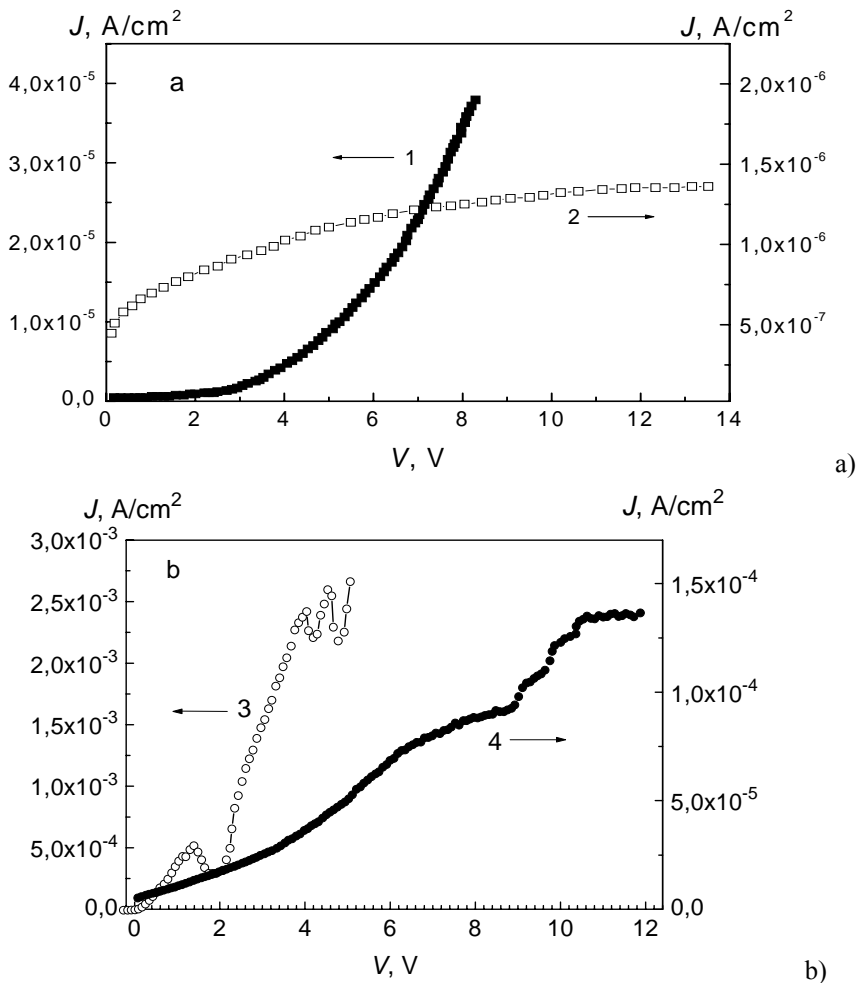


Рис. 4. Прямі (1, 3) та обернені (2, 4) вітки вольт-амперних характеристик вихідних (а) ГП n-InSe-p-GaSe (1) і після довготермінового зберігання (б). $T = 296$ К.

прямому зміщенні в діапазоні напруг $V = 0 \div 5,5$ В на вольт-амперній характеристиці таких структур з'являється три ділянки з від'ємною диференційною провідністю (рис. 4 б, крива 3), а на оберненій – ряд східців, характерних для резонансного тунелювання носіїв заряду [17], що знаходяться в квантовій ямі. Поява останньої обумовлена утворенням інверсійного шару в більш високоомному матеріалі (в даному випадку моноселеніді індію), використаному для виготовлення ГП внаслідок значного зростання величини КРП.

III. Результати та обговорення

Підсумовуючи усе вище сказане, можна зробити наступні висновки: 1. В результаті довготривалого зберігання ГП n-InSe-p-GaSe, виготовлених методом посадки на оптичний контакт, відбувається самоорганізація границі розділу, яка виражається в

утворенні ділянок з іншим хімічним складом. Зникнення адсорбованого напівпровідниковими пластинами шару атомів кисню з границі розділу призводить до часткової реалізації реального тісного контакту між напівпровідниками, шунтуючого такого типу структури. Внаслідок утворення ділянок з іншим хімічним складом на границі розділу ГП набувають нових властивостей, обумовлених квантово-розмірними ефектами. 2. Результати дослідження експлуатаційних характеристик оптичного контакту n-InSe-p-GaSe в процесі довготривалого зберігання свідчать про можливість значного підвищення к.к.д фотоперетворення таких структур у випадку реалізації реального тісного контакту по всій геометричній площі ГП.

Драпак С.І. – молодший науковий співробітник;
Ковалюк З.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] Г.Б. Абдуллаєв, А.З. Абасова, Ф.А. Заитов, В.И. Стафеев, Э.Ю. Салаев. Влияние гамма-, нейтронного и электронного облучения на фоточувствительные структуры из GaSe // *ФТП*, **11**(4), сс. 799-801 (1981).
- [2] В.Л. Бакуменко, В.Ф. Чишко. Способ изготовления p-n- и гетеропереходов // А.с. 631014 СССР, МКИЗ Н 01. – Опубликовано 15.05.82, Бюл. № 18.
- [3] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. Исследование гетеропереходов InSe-GaSe, приготовленных посадкой на оптический контакт. I. Электрические характеристики неосвещенных переходов // *ФТП*, **14**(6), сс. 1115-1119 (1980).
- [4] Т.В. Аверьянова, В.Л. Бакуменко, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. Исследование гетеропереходов InSe-GaSe, приготовленных посадкой на оптический контакт. II. Характеристики переходов с освещенным слоем // *ФТП*, **14**(8), сс. 1573-1577 (1980).
- [5] В.Л. Бакуменко, В.Г. Тагаев. Инжекция основных носителей через гетеропереход InSe-GaSe // *ФТП*, **16**(10), сс. 1825-1827 (1982).
- [6] С.И. Драпак, В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, В.А. Манассон. Фотопреобразователи на основе гетеропереходов InSe-GaSe, In₂O₃-GaSe // *Физическая электроника*, **В.41**, – сс. 92-94 (1990).
- [7] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. Свойства гетеропереходов на основе моноселенида индия InSe // *ФТП*, **12**(2), сс. 374-377 (1978).
- [8] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, В.А. Манассон, К.Д. Товстюк. О механизме протекания тока в гетеропереходе GaSe-InSe // *ФТП*, **21**(2), сс. 380-381 (1987).
- [9] А.Г. Кязым-Заде, Р.Н. Мехтиева, А.А. Ахмедов. Сэндвич-фоторезисторы на основе гетеропереходов InSe-GaSe // *ФТП*, **25**(8), сс. 1392-1396 (1991).
- [10] З. Ковалюк, В. Махній, О. Янчук. Вплив параметрів компонент гетеропереходів p-GaSe-n-InSe на їхні фотоелектричні властивості // *Вісник Львів. ун-ту: серія фізична*, **В. 34**, сс. 217-221 (2001).
- [11] С.И. Драпак, В.А. Манассон, В.В. Нетяга, З.Д. Ковалюк. Электрические свойства изотипной гетероструктуры p⁺-Bi₂Te₃-p-GaSe // *ФТП*, **37**(2), сс. 180-186 (2003).
- [12] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Д.В. Давыдов. Емкостные измерения в случае сильной зависимости последовательного сопротивления базы диода от приложенного напряжения // *ФТП*, **34**(1), сс. 113-116 (2000).
- [13] R.L. Anderson. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions // *Sol. State Electron*, **5**(9-10), pp. 341-351 (1962).
- [14] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes, A. Chevy. Electrical and photovoltaic properties of indium-tin-oxide/p-InSe/Au solar cells // *J. Appl. Phys.*, **62**(4), pp. 1477-1483 (1987).
- [15] R.R. Daniels, G. Margaritondo, C. Quaresima, P. Perfetti. Summary abstract: GaSe-Ge and GaSe-Si: Two possible examples of Scottky-like behavior of heterojunction interfaces // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(3), pp. 979-980 (1985).
- [16] В.С. Вавилов. *Действие излучений на полупроводники*. Физматгиз, М. 246 с. (1963).
- [17] Г.Г. Карева, М.И. Векслер, И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин. Туннелирование электронов через двойной барьер в структуре металл-окисел-кремний при обратном смещении // *ФТП*, **36**(8), сс. 953-959 (2002).

С.І. Драпак, З.Д. Ковалюк

S.I. Drapak, Z.D. Kovalyuk

Self-organizing of the interface in the p-GaSe-n-InSe heterojunctions prepared by fitting onto optical contact during long-term storage

*I.M. Frantsevich Institute of Material Sciences Problems, National Academy of Sciences of the Ukraine, Chernivtsi Department, 5 I. Vilde Str., Chernivtsi, 58001, Ukraine
tel: 8(+0372) 52-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

Changes of barrier parameters in photodiodes based onto p-GaSe-n-InSe optical contact in an aging process were investigated. It is determined that the diffusion of oxygen leads to the formation of real close contact between semiconductors during long-term storage. Moreover an aged heterojunctions acquires new properties, which are conditioned by quantum-dimensional effects.