

Фотоэлектрические свойства гетеропереходов n -ITO/ p -GaTe

© В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский[†], З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины
(Черновицкое отделение),
58001 Черновцы, Украина

(Получена 12 августа 2014 г. Принята к печати 4 сентября 2014 г.)

Исследованы фотоэлектрические свойства анизотипных гетеропереходов n -ITO/ p -GaTe, изготовленных путем пульверизации спиртового раствора хлорида индия на нагретые подложки GaTe. Результаты исследований температурных зависимостей вольт-амперных характеристик полученных гетеропереходов позволили определить механизмы токопрохождения через барьер. Построены энергетические зонные диаграммы гетероперехода. Установлено, что гетеропереход n -ITO/ p -GaTe обладает фоточувствительностью в диапазоне 0.35–0.73 мкм.

1. Введение

Теллурид галлия (GaTe) принадлежит к полупроводниковым кристаллам группы $A^{III}B^{VI}$, так же как и GaSe, GaS, InSe и др., характеризующиеся слоистой структурой [1,2]. Особенности физических свойств этих слоистых кристаллов обусловлены наличием двух видов химических связей, а именно: сильная ионно-ковалентная связь внутри слоев и слабая ван-дер-ваальсова (ВдВ) между слоями [3]. В последние годы в связи с открытием графена наблюдается резкий всплеск интереса как к фундаментальным, так и к прикладным исследованиям свойств анизотропных слоистых кристаллов и структур на их основе [4–11]. Особое внимание исследователей привлекает атомарно-гладкая ВдВ поверхность этих кристаллов, которая успешно используется в качестве совершенной подложки для выращивания металлических и углеродных наноструктур [12–14], а также гетероструктур на основе полупроводниковых материалов с различной симметрией и разными периодами кристаллической решетки [15–23].

Слоистые кристаллы GaTe являются значительно менее исследованными в сравнении с другими представителями этой группы, что связано с трудностями выращивания больших монокристаллов высокого качества. Однако, как показывают исследования последних лет, GaTe является перспективным материалом для применения в детекторах рентгеновского и γ -излучения [24], а также в фотоэлектронике [25]. Следует также отметить, что перспективными в плане достижения высоких удельных характеристик являются гетеропереходы (ГП) на основе p -GaTe. Этот прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.66$ эВ при комнатной температуре [26] позволяет формировать ГП с максимальным потенциальным барьером ~ 0.83 эВ. Удельное сопротивление теллурида галлия при этой же температуре составляет ~ 10 Ом·см. Поэтому возможным является изготовление ГП с низким последовательным сопротивлением. Несмотря на это ГП на основе слоистого полупроводника GaTe остаются одними из наименее

исследованных. В настоящее время таким ГП посвящено всего несколько работ [25,27,28]. Поэтому целью данной работы являлось исследование фотоэлектрических свойств анизотипных ГП n -ITO/ p -GaTe.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы GaTe выращивались методом Бриджмена. Плоскопараллельные подложки GaTe размером $5 \times 5 \times 0.2$ мм отщеплялись от слитка монокристалла. Они имели зеркальную поверхность и поэтому дополнительной обработке не подвергались. Кристаллы GaTe имели дырочную проводимость. Пленка оксида индия In_2O_3 толщиной ~ 0.1 мкм формировалась путем пульверизации спиртового раствора хлорида индия на нагретые до 420°C подложки GaTe. Поскольку напыление пленки In_2O_3 происходило при высокой температуре, на поверхности GaTe образовывалась тонкая пленка оксида галлия Ga_2O_3 толщиной, не превышающей десятки нанометров. В качестве токовых контактов использовался чистый индий. Концентрации основных носителей заряда в p -GaTe и n^+ - In_2O_3 , определенные из измерений эффекта Холла, составляли соответственно 10^{16} и 10^{20} см $^{-3}$. Для исследований выбирались образцы с наибольшими значениями фотоэдс насыщения, которые достигали ~ 0.3 В.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) ГП дают важные сведения о механизмах протекания тока через его потенциальный барьер. В то же время интерпретация ВАХ очевидна в том случае, когда приложенное к ГП прямое смещение падает только на p - n -переходе. Реальные же ГП обладают последовательным сопротивлением, и поэтому часть приложенного напряжения неизбежно приходится на это сопротивление, за которое ответственны нейтральные области объема полупроводников и контактные области. Если последовательное сопротивление линейно, то его можно учесть в зависимости темновой ВАХ вычитанием из общего приложенного напряжения части падения напряжения на этом линейном сопротивлении. Вместе с тем ГП на основе слоистых кристаллов имеют по-

[†] E-mail: kudrynskyi@gmail.com

следовательное сопротивление с нелинейной ВАХ, о чем свидетельствуют измерения ВАХ кристаллов GaTe, и поэтому процедура корректировки ВАХ к истинной более сложная. Для устранения отмеченных недостатков нами использовалась фотоэлектрическая ВАХ ГП, получаемая измерением фототока насыщения и фотоэдс при различных уровнях освещения, поскольку возникающая под действием освещения фотоэдс приложена только к обедненной части ГП [29]. Различные уровни освещения обеспечивают набор координат зависимости тока от напряжения. Для освещения использовались светодиоды с длиной волны излучения, поглощаемого в полупроводнике GaTe, поскольку интенсивность их излучения небольшая, а уровень освещения легко контролировать током через светодиод.

Вольт-амперные характеристики ГП n -ITO/ p -GaTe исследовались с использованием установки „Schlumberger SI.1255“. Кроме темновых ВАХ ГП, исследовалась дополнительно фотоэлектрическая их модификация, основанная на измерении фотоэдс и фототока насыщения при различных уровнях освещения.

Спектры fotocувствительности изготовленных ГП исследовались при помощи монохроматора МДР-23 с разрешающей способностью 2.6 нм/мм. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображена вольт-амперная характеристика $I(V)$ при температуре $T = 295$ К ГП ITO/GaTe. Она имеет четко выраженный диодный характер. На вставке к этому же рисунку показаны прямые ветви ВАХ ГП, измеренные разным способом. Фотоэлектрическая ВАХ имеет экспоненциальный вид с диодным коэффициентом $n = 1$. Традиционная темновая ВАХ не имеет линейной зависимости в представленных полулогарифмических координатах. Отклонение от линейного закона вызвано влиянием на измерение характеристик последовательного сопротивления, которое включает квазинейтральные области ГП.

Последовательное сопротивление особенно проявляется при прямом смещении ГП, когда происходит перераспределение приложенного напряжения между областью пространственного заряда (ОПЗ) и квазинейтральными областями. В то же время фотоэлектрическая ВАХ не имеет отмеченных недостатков. Возникающая в результате освещения фотоэдс всегда приложена лишь к p - n -переходу, и поэтому характеристики фототок-фотоэдс отображают истинные процессы переноса тока через барьер.

Можно отметить следующие особенности поведения прямых ветвей ВАХ ГП ITO/GaTe. Ее фотоэлектрическая модификация подчиняется экспоненциальному закону с $n = 1$ на протяжении 3 порядков величины тока. При этом рост тока осуществляется при малых приложенных напряжениях 0–0.17 В, что не характерно

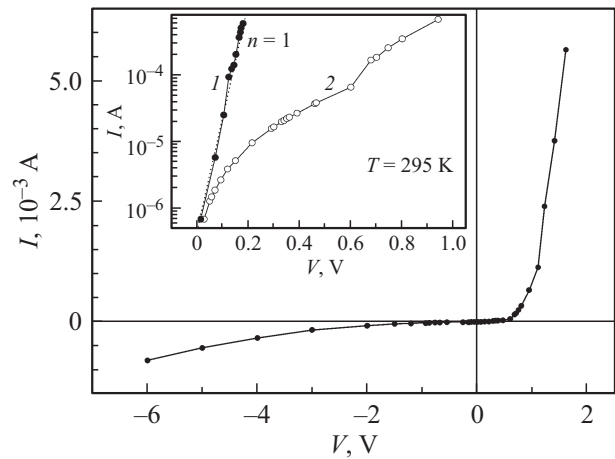


Рис. 1. ВАХ ГП ITO/GaTe при $T = 295$ К. На вставке — прямая ветвь ВАХ, измеренная по фотоэлектрической (1) и темновой (2) методикам.

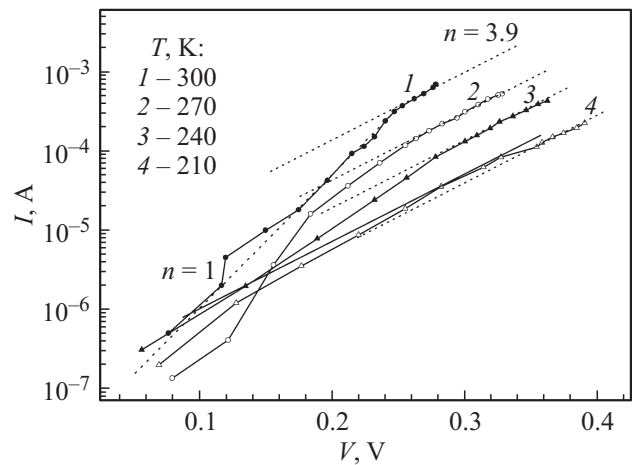


Рис. 2. Температурная зависимость прямых ветвей ВАХ ГП ITO/GaTe.

для инжекционных ГП. Такой рост тока более характерен для диодов Шоттки, в которых перенос заряда через переход осуществляется основными носителями. Отличия наблюдаются и для темновой ветви ВАХ. При прямых напряжениях 0.5–0.6 В ВАХ имеет перегиб. Это значит, что при таких напряжениях возможно изменение механизмов протекания тока через переход.

Для подтверждения такого предположения были проведены измерения температурной зависимости прямых ветвей ВАХ, результаты которых представлены на рис. 2.

Действительно, как видно из рис. 2, в области высоких плотностей тока наклон ВАХ не зависит от температуры, что характерно для туннельного механизма протекания тока через ГП. Следовательно, мы имеем дело с изменением механизмов протекания тока через ГП. Для выяснения причин таких изменений следует остановиться на энергетической зонной диаграмме ГП. Она

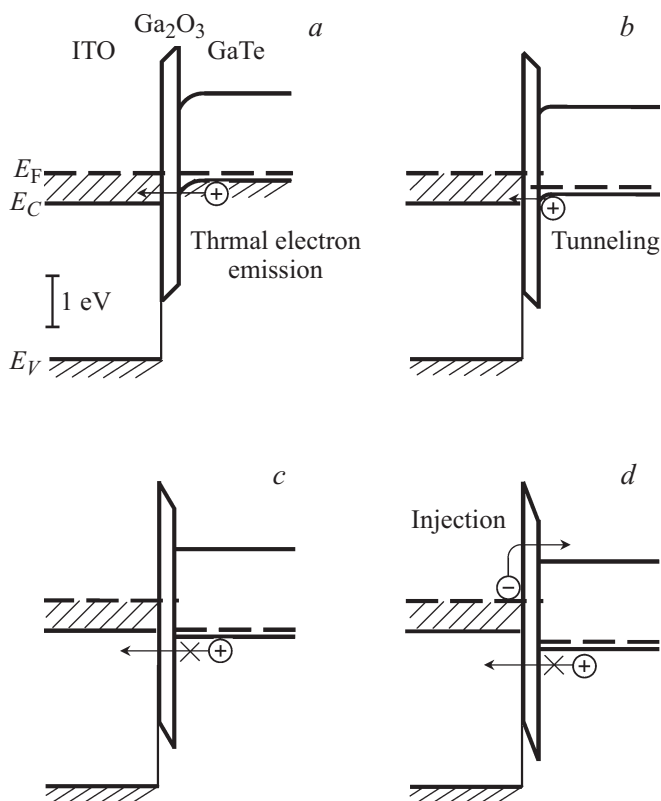


Рис. 3. Зонная энергетическая диаграмма ГП ИТО/GaTe в равновесных (*a*) и неравновесных (прямое смещение, *b, c, d*) условиях. Масштаб относительного расположения уровней энергии выбран одинаковым.

показана на рис. 3. Для ее построения использовались такие энергетические величины (в эВ):

$$\text{ИТО [30]} \quad E_g = 3.7, \quad |E_C - E_F| = 0.6;$$

$$\text{Ga}_2\text{O}_3 \text{ [31]} \quad E_g = 4.9;$$

$$\text{GaTe [32]} \quad E_g = 1.7, \quad |E_V - E_F| = 0.14; \quad \phi_b = 0.3.$$

Последние две величины — глубина залегания уровня Ферми E_F относительно валентной зоны $|E_V - E_F|$ в GaTe и изгиб зон на гетерогранице ϕ_b — определялись соответственно из аналитических выражений положения уровня Ферми для невырожденных полупроводников при известной концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) и вольт-фарадных измерений. Как видно из диаграммы ГП, разрывы разрешенных зон (зоны проводимости E_C и валентной зоны E_V) настолько большие, что электронным и дырочным инжекционными токами через эти барьеры можно пренебречь (рис. 3, *a*).

В то же время уровень валентной зоны GaTe закреплен на гетерогранице напротив зоны разрешенных уровней вырожденного ИТО. Такая энергетическая ситуация при малых прямых смещениях позволяет дыркам GaTe как основным носителям сверхбарьерно проходить в вырожденный ИТО, аналогично к тому, как это происходит

в контакте металл–полупроводник *p*-типа проводимости. При больших прямых смещениях толщина ОПЗ вместе с диэлектриком Ga_2O_3 становится туннельно-прозрачной для дырок и они преодолевают переход не термоэлектронным, а туннельным способом (рис. 3, *b*). На ВАХ это отображается в изменении механизмов протекания тока через барьер с термоэлектронного на туннельный. При увеличении приложенного напряжения зоны диэлектрика наклоняются таким образом, что уровень E_V GaTe смещается вниз и оказывается напротив запрещенной зоны ИТО (рис. 3, *c*). Туннелирование основных носителей заряда прекращается через их блокирование запрещенной зоной. В то же время инжекционный ток неосновных носителей еще незначителен через большие разрывы зон в зоне проводимости. На ВАХ это отображается в спаде тока, как это имеет место в туннельных диодах. В нашем случае отмеченный спад проявляется лишь в снижении нарастания тока, что отображено на вставке к рис. 1 для темновой ветви ВАХ. При дальнейшем росте приложенного напряжения прямой ток опять растет через увеличение числа инжектированных электронов из ИТО в GaTe (рис. 3, *d*).

Следовательно, в данном типе ГП можно управлять физическими процессами на переходе благодаря присутствию туннельно-прозрачного слоя диэлектрика. Особенность зонной диаграммы ГП с вырожденным полупроводником такова, что на его основе может быть создан *p-n*-переход с туннельной ВАХ, свойства которой могут быть отличными от свойств ВАХ туннельных диодов. Для решения такой задачи необходимо усовершенствовать технологию самих кристаллов, наращивания диэлектрического слоя и формирования потенциального барьера.

Спектр фотоотклика ГП ИТО/GaTe показан на рис. 4. Он измерялся при освещении ГП со стороны широкозонного ИТО. Низкоэнергетическое излучение, которое поглощается в GaTe, формирует длинноволновый край фотоотклика ГП. С уменьшением длины волны

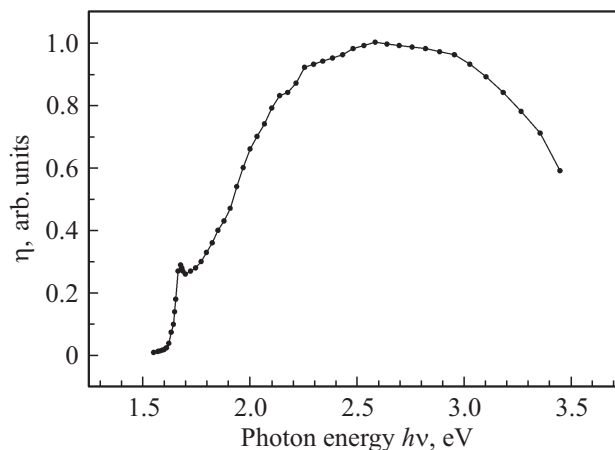


Рис. 4. Спектр квантовой эффективности η фототока ГП ИТО/GaTe при комнатной температуре.

квантовая эффективность фототока растет и достигает максимальных значений в диапазоне энергий 2.3–3.1 эВ. Появление коротковолнового края фотоотклика предопределено поглощением света в поверхностной области ИТО.

Особенностью спектра фотоотклика является наличие узкого пика на длинноволновом крае. По аналогии с ГП ИТО/GaSe его можно идентифицировать как экситонный пик. Согласно [33,34], энергия связи экситона в GaTe составляет 16 [34] и 18 мэВ [33]. Сравнивая эти значения с тепловой энергией kT при комнатной температуре, которая составляет 25 мэВ, можно утверждать, что экситонная фоточувствительность при этой температуре проявляться не должна. Вместе с тем ее наблюдения свидетельствует, что существует другая причина. Вероятнее всего, она связана с наноструктуризацией поверхности оксида, как и в случае ГП ИТО/GaSe.

4. Заключение

Методом пульверизации спиртового раствора хлорида индия на нагретые подложки теллурида галлия, получены ГП *n*-ITO/*p*-GaTe, которые характеризуются высокими диодными свойствами. Исследованы температурные зависимости ВАХ полученных ГП. Установлено, что в разных диапазонах значений приложенного напряжения смещения имеют место следующие механизмы токопрохождения через барьер ГП: термоэлектронная эмиссия, туннелирование и инжекция. Построена зонная энергетическая диаграмма ГП. Впервые показана возможность создания аналога туннельного диода на исследуемых ГП. Рассмотрение процессов в ГП позволило установить присутствие на гетерогранице тонкой прослойки собственного оксида Ga₂O₃, который обладает диэлектрическими свойствами и является туннельно-прозрачным для носителей заряда в пределах десятков нанометров. Установлено, что ГП *n*-ITO/*p*-GaTe являются фоточувствительными в интервале длин волн 0.35–0.73 мкм, что указывает на возможность их использования в фотосенсорах.

Список литературы

- [1] A. Gouskov, J. Camassel, L. Gouskov. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **5** (4), 323 (1982).
- [2] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alapini. *Acta Crystallogr. B*, **35** (12), 2848 (1979).
- [3] A.D. Yoffe. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **3** (1), 147 (1973).
- [4] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature*, **499** (7459), 419 (2013).
- [5] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen. *Chem. Rev.*, **113** (5), 3766 (2013).
- [6] G.W. Mudd, S.A. Svatek, T. Ren, A. Patanè, O. Makarovskiy, L. Eaves, P.H. Beton, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev, Z.R. Kudrynskiy, A.I. Dmitriev. *Adv. Mater.*, **25** (40), 5714 (2013).
- [7] D.J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H.S.S.R. Matte, M. Grayson, C.N.R. Rao, V.P. Dravid. *Adv. Mater.*, **24** (26), 3549 (2012).
- [8] P. Dey, J. Paul, N. Glikin, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, A.H. Romero, D. Karaiskaj. *Phys. Rev. B*, **89** (12), 125 128 (2014).
- [9] P.A. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xiao. *ACS Nano*, **6** (7), 5988 (2012).
- [10] В.А. Хандожко, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *ФТП*, **48** (4), 564 (2014).
- [11] M. Yükses, H. Ertap, A. Elmali, H. Gul Yaglioglu, G.M. Mamedov, M. Karabulut, M.K. Öztürk. *Opt. Laser Technol.*, **44** (7), 2178 (2012).
- [12] W. Jaegermann, C. Pettenkofer, B.A. Parkinson. *Phys. Rev. B*, **42** (12), 7487 (1990).
- [13] A.P. Bakhtinov, V.M. Vodopyanov, Z.R. Kudrynskiy, M.Z. Kovalyuk, V.V. Netyaga, V.L. Karbivskyy, V.V. Vishniak, O.S. Lytvyn. *Phys. Status Solidi A*, **211** (2), 342 (2014).
- [14] А.П. Бахтинов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин, А.Д. Шевченко. *ФТТ*, **55** (6), 1063 (2013).
- [15] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский. *ФТП*, **47** (3), 320 (2013).
- [16] Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynychuk, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga. *Acta Phys. Polon. A*, **124** (4), 720 (2013).
- [17] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.В. Нетяга, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин. *ФТП*, **46** (3), 356 (2012).
- [18] А.П. Бахтинов, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин. *ФТТ*, **53** (10), 2045 (2011).
- [19] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *ЖТФ*, **84** (3), 99 (2014).
- [20] A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.R. Kudrynskiy, V.V. Netyaga. *Sensor Lett.*, **11** (8), 1549 (2013).
- [21] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *Неорг. матер.*, **50** (4), 367 (2014).
- [22] З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *ЖТФ*, **84** (8), 102 (2014).
- [23] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *ФТП*, **48** (6), 797 (2014).
- [24] Y. Cui, D.D. Caudel, P. Bhattacharya, A. Burger, K.C. Mandal, D. Johnstone, S.A. Payne. *J. Appl. Phys.*, **105** (5), 053 709 (2009).
- [25] K.C. Mandal, S. Das, R. Krishna, P.G. Muzykov, S. Ma, F. Zhao. *MRS Proc. (San Francisco, California, USA, 2010)* v. 1268, p. 1268-EE02-10.
- [26] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [27] А.А. Балицкий. *ТКЭА (Одесса)*, № 2, 59 (2005).
- [28] C. Coskun, S. Aydogan, H. Efeoglu. *Semicond. Sci. Technol.*, **19** (2), 242 (2004).
- [29] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979).
- [30] В.А. Манассон, А.И. Малик, К.Д. Товстюк. *ФТП*, **18** (12), 2121 (1984).
- [31] K. Matsuzaki, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Thin Sol. Films*, **496** (1), 37 (2006).
- [32] A. Zubiaga, J.A. García, F. Plazaola, V. Muñoz-Sanjosé, M.C. Martínez-Tomas. *J. Appl. Phys.*, **92** (12), 7330 (2002).
- [33] A. Zubiaga, J.A. García, F. Plazaola, V. Muñoz-Sanjosé, M.C. Martínez-Tomas. *Phys. Rev. B*, **68** (24), 245 202 (2003).
- [34] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu. *Physica B + C*, **99** (1–4), 309 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoelectrical properties of n -ITO/ p -GaTe heterojunctions

V.M. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk

Frantsevich Institute of Materials Science Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine
(Chernivtsi Branch),
58001 Chernivtsi, Ukraine

Abstract We investigated the photoelectrical properties of the anisotype heterojunctions n -ITO/ p -GaTe fabricated by pulverization of alcoholic solution of indium chloride onto heated GaTe substrates. The results of study of the current–voltage characteristics temperature dependences for the obtained heterojunctions allowed us to establish current transport mechanisms through the barrier. The band diagram was constructed. It was established that the n -ITO/ p -GaTe heterojunction is photosensitive in the spectral range 0.35–0.73 μm .