

Изменение контактной разности потенциалов фотодиода на основе гетероперехода $n\text{-InSe-p-GaSe}$ в процессе „старения“

© С.И. Драпак[¶], В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. Францевича Национальной академии наук Украины, 58001 Черновцы, Украина

(Получена 24 сентября 2003 г. Принята к печати 17 октября 2003 г.)

Исследовано изменение контактной разности потенциалов контакта $n\text{-InSe-p-GaSe}$ в процессе длительного (более 10 лет) хранения в нормальных условиях. Обнаруженное существенное увеличение со временем контактной разности потенциалов объясняется сближением поверхностей моноселенидов индия и галлия вследствие диффузионного расплывания кислорода, первоначально адсорбированного на границе раздела, в глубь контактирующих полупроводников с образованием участков реального „тесного“ контакта InSe/GaSe.

Гетеропереход (ГП) $n\text{-InSe-p-GaSe}$ представляет собой первую фоточувствительную структуру, изготовленную методом приведения в непосредственный контакт поверхностей двух полупроводников, полученных сколом в воздушной атмосфере [1]. Результаты исследования электрических, фотоэлектрических, люминесцентных и других свойств этих структур представлены в работах [1–4]. В ряде работ, в том числе и в [5], предложено использовать данный ГП в качестве фотодиода, способного заменить традиционные аналоги на основе кремния для работы в условиях повышенной радиации. Во всех работах, посвященных исследованию различных свойств этой структуры, величина контактной разности потенциалов (КРП) V_0 , определенная как из вольт-фарадных, так и из вольт-амперных характеристик, составляла ~ 0.5 эВ с небольшими отклонениями (до 20%) в зависимости от соотношения концентраций носителей заряда в контактирующих полупроводниках [1–5]. При этом традиционно считается, что благодаря природной анизотропии химических связей внутри и между слоями полученные сколом в воздушной атмосфере поверхности пластин из этих слоистых полупроводников являются близкими к идеальным не только в геометрическом смысле, но и в смысле инертности к адсорбции сторонних атомов из атмосферы [1–7].

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения КРП ГП $n\text{-InSe-p-GaSe}$ сразу после изготовления и по истечении 14 лет, свидетельствующие о значительном увеличении КРП в процессе „старения“ фоточувствительных структур.

Для изготовления ГП использовались кристаллы моноселенидов индия и галлия с концентрациями при комнатной температуре электронов $n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и дырок $p \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Концентрации носителей заряда в обоих полупроводниках определялись из холловских измерений. Основным отличием при изготовлении исследуемых ГП от структур, описанных в [1–5], было использование относительно толстых пластин GaSe $\sim (100\text{--}200)$ вместо $\sim (10\text{--}40)$ мкм, что

позволило избежать пластической деформации полупроводниковых пластин и, как следствие, существенно уменьшить уровень токов утечки и улучшить основные характеристики фотопреобразования. Так, например, напряжение холостого хода V_{oc} исследуемых ГП после изготовления достигало 0.75–0.8 В при освещении их естественным излучением мощностью 100 мВт/см^{-2} против 0.3–0.65 В в [1–5,8], полученных при тех же условиях эксперимента. Применение нами более толстых пластин GaSe позволило более точно интерпретировать механизмы токопереноса по сравнению с [1–4], поскольку при прямом смещении заметную роль стали играть токи, описываемые выражением $J \propto \exp(eV/nkT)$, где e — заряд электрона, V — напряжение, T — температура, k — постоянная Больцмана, и диодный коэффициент сохранял значение $n \approx 1.2$ во всем интервале исследуемых температур [9]. Согласно [1–4], в прямосмещенном ГП основную роль играют процессы туннелирования.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) $C(V)$ изготовленных нами ГП были частотно-зависимыми, что характерно для структур с большим последовательным сопротивлением, поэтому для определения КРП применялась методика [10]. На рис. 1, а приведены ВФХ в координатах $C^{-2} - V$ при различных частотах ω . В этом случае величина V_0 составляла 0.5 эВ и находилась в хорошем согласии с результатами работ [1–5]. Повторное исследование ВФХ этого же ГП, выдержанного на воздухе на протяжении 14 лет, свидетельствовало о значительном возрастании КРП, до величины (1.65 ± 0.05) эВ (рис. 1, б). Для объяснения экспериментального результата воспользуемся принципом построения энергетической зонной диаграммы идеального гетероконтакта, предложенной Андерсоном. Согласно [11], величина КРП определяется выражением

$$V_0 = (\chi_p + E_{gp} - E_{Fp}) - (\chi_n + E_{Fn}), \quad (1)$$

где χ_p и χ_n — величины сродства к электрону для полупроводников p - и n -типа проводимости соответственно, E_{gp} — ширина запрещенной зоны полупроводника p -типа проводимости; E_{Fp} — энергетическое расстояние от потолка валентной зоны E_V до уровня Ферми E_F в полупроводнике p -типа проводимости, а

[¶] E-mail: chimsp@unicom.cv.ua
Fax: (03722) 20050

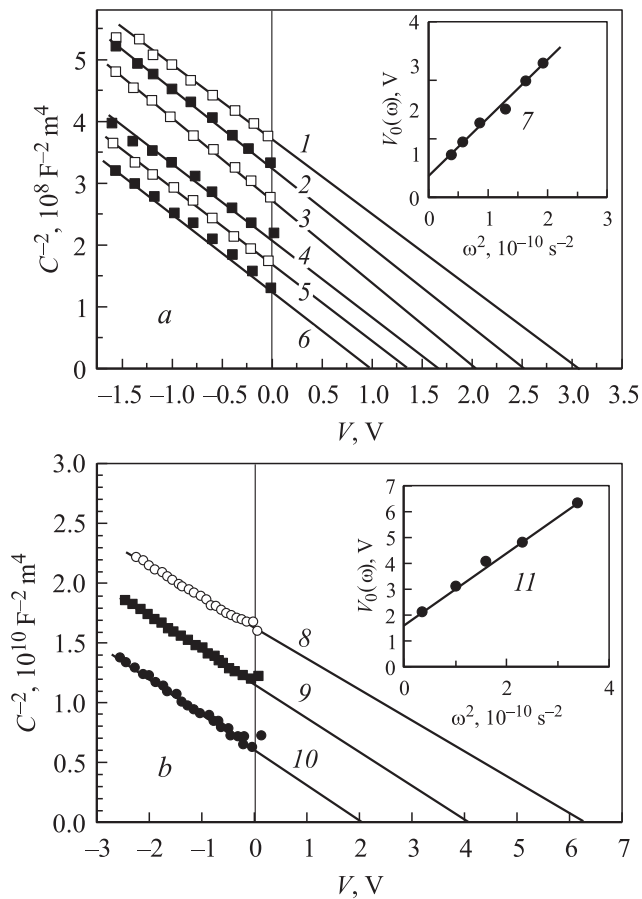


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики свежеизготовленного (а) и „состаренного“ (б) гетероперехода $n\text{-InSe-p-GaSe}$ при различных частотах, кГц: 1 — 22, (2, 9) — 20, 3 — 18, 4 — 15, 5 — 12, (6, 10) — 10, 8 — 30. На вставках — частотные зависимости емкостного напряжения отсежки для свежеизготовленной (7) и „состаренной“ (11) структуры. $T = 295$ К.

E_{Fp} — от уровня Ферми до дна зоны проводимости E_C в полупроводнике n -типа проводимости. Положение уровня Ферми для $p\text{-GaSe}$ определялось в соответствии с известной формулой [12] $E_{Fp} = kT \ln(N_V/p)$, где все обозначения общепринятые, и составляло 0.18 эВ. Аналогично определялось положение уровня Ферми в $n\text{-InSe}$, значение E_{Fn} составляло 0.17 эВ. При расчете по формуле (1) значение электронного сродства принималось равным $\chi_n = \chi_p = 3.6$ эВ [13,14]. Согласно (1), величина КРП для идеального случая должна составлять 1.65 эВ, что и наблюдается в эксперименте для „состаренных“ структур (рис. 1, б). Несмотря на сложившееся в литературе мнение об инертности поверхностей слоистых полупроводников, полученных путем скола на воздухе, по отношению к адсорбции атомов из атмосферы, скорее всего, первоначально созданные структуры содержали на границе раздела слой адсорбированного кислорода (воздушную прослойку), как это изображено на рис. 2, а. Косвенные свидетельства о присутствии воздушной прослойки на границе раздела в структурах,

изготовленных на основе слоистых полупроводников, имеются как в ранних, так и в недавних работах (см. [15,16]). Тем не менее ни в одной из работ по исследованию физических свойств ГП $n\text{-InSe-p-GaSe}$, по нашим сведениям, это обстоятельство не учитывалось. Вместе с тем, если рассматривать воздушный зазор в первоначально изготовленных структурах $n\text{-InSe-p-GaSe}$ как диэлектрическую прослойку, становится понятным значительное превышение напряжения холостого хода над величиной КРП [17,18].

Обращает на себя внимание также и факт уменьшения емкости исследуемого ГП в процессе „старения“ (рис. 1, а, б). Определенная из наклона зависимости $C^{-2} = f(V)$ величина концентрации носителей заряда в обедненной области составляет $\sim 1.2 \cdot 10^{15}$ и $3.8 \cdot 10^{13}$ см^{-3} для свежеизготовленных и „состаренных“ образцов соответственно. Вместе с тем холловские измерения свидетельствуют об отсутствии изменения концентрации носителей заряда в исходных и „состаренных“ полупроводниковых пластинах. По всей видимости, уменьшение емкости в $\sim (31 \cdot 3.3)^{1/2} = 10$ раз в процессе „старения“ происходит за счет уменьшения в 31 раз плотности заряженных состояний на границе раздела (это увеличивает ширину области пространственного заряда) и увеличения КРП в ~ 3.3 раза. Уменьшение плотности примесей может быть вызвано диффузионным рапльванием в глубь контактирующих полупроводников кислорода, первоначально адсорбированного на границе раздела и создающего неравновесное состояние системы с большим временем релаксации. При этом диффу-

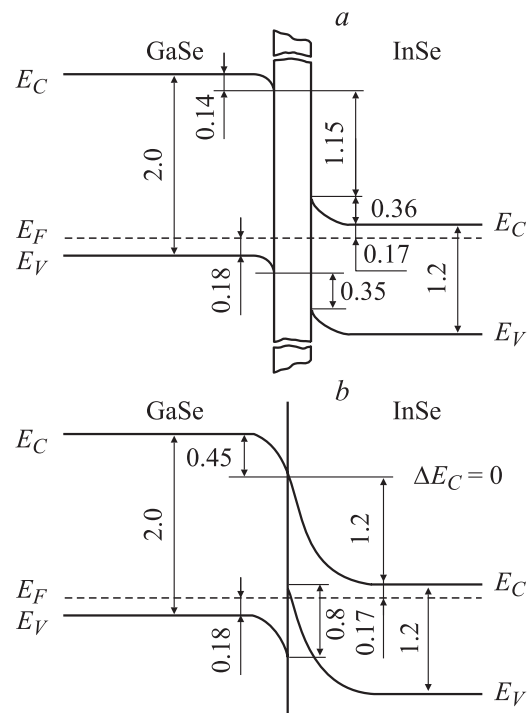


Рис. 2. Энергетическая зонная диаграмма свежеизготовленного (а) и „состаренного“ (б) гетероперехода $n\text{-InSe-p-GaSe}$ в условиях равновесия. Все энергии указаны в электронвольтах.

зия кислорода в глубь полупроводников (с возможным образованием со стороны GaSe окислов GaO, Ga₂O, Ga₂O₃, обладающих диэлектрическими свойствами, и аналогичных окислов индия со стороны InSe) происходит прежде всего в местах существования дефектов, каковыми являются, например, вакансии атомов селена в кристаллических решетках моноселенидов галлия и индия (так называемое „залечивание“ собственных дефектов в полупроводниковых кристаллах [19]). Исчезновение находящегося на границе раздела слоя кислорода приводит к реализации „тесного“ контакта между полупроводниковыми пластинами. В этом случае граница раздела ГП представляет собой чередование участков реального „тесного“ контакта InSe/GaSe ($p-n$ -переход) и участков с другим химическим составом (участков возможного образования окислов). Наиболее вероятно, что первые „шунтируют“ всю структуру и электрические свойства „состаренных“ ГП определяются именно свойствами $p-n$ -перехода InSe/GaSe (возрастание КРП и уменьшение „эффективной“ площади структуры). Это предположение подтверждается также исследованием электролюминесценции ГП при $T = 77$ К. При одинаковом спектральном распределении свечения наблюдалось чисто визуальное различие, заключающееся в появлении чередующихся участков с различной интенсивностью свечения для „состаренных“ образцов (для свежизготовленных структур свечение распределялось равномерно по всей площади). Как уже упоминалось выше, по предварительным расчетам из ВФХ эффективная площадь „состаренного“ ГП (площадь образовавшихся участков $p-n$ -перехода) составляет $\sim 10\%$ площади свежизготовленного (структуры полупроводник-воздушный зазор-полупроводник). При этом, если производить расчет кпд „состаренных“ структур с учетом эффективной площади, то его величина находится в пределах 10% при освещении мощностью 75 мВт/см^2 , что на $\sim 4\%$ превышает лучшие результаты, полученные в структурах на основе InSe n -типа проводимости [13]. Следует также отметить, что характеристики „состаренных“ фотодиодов приобретают некоторые сходство с таковыми для приборов с зарядовой связью: при прямом смещении в диапазоне напряжений $V = 0-5.5$ В на вольт-амперной характеристике таких структур появляются три участка с отрицательной дифференциальной проводимостью. Появление таких участков может быть связано с появлением на границе раздела образований, отличных от исходных соединений GaSe и InSe, с достаточно малыми размерами (т.е. связано с квантово-размерными эффектами). Такое предположение, конечно, требует проведения тщательных дальнейших исследований в этом направлении.

Таким образом, первоначально изготовленные методом приведения сколотых поверхностей в прямой оптический контакт ГП представляют собой структуру полупроводник-диэлектрик-полупроводник, где роль диэлектрика играет слой, образующийся в результате адсорбции на границе раздела кислорода. В процес-

се „старения“ ГП n -InSe- p -GaSe вследствие диффузии кислорода в глубь контактирующих полупроводников происходит сближение их поверхностей с образованием участков реального $p-n$ -перехода, в результате чего КРП структуры возрастает более чем в 3 раза. Следовательно, при исследовании и конструировании фотоприемных устройств на основе прямого оптического контакта сколотых слоистых поверхностей полупроводников необходимо учитывать реальное состояние переходного слоя. Для улучшения основных характеристик фотопреобразования как ГП n -InSe- p -GaSe, так и других структур на основе оптического контакта необходимо разработать технологию их изготовления, которая позволяла бы использовать практически всю геометрическую площадь таких структур. Тщательного исследования заслуживают также определение химического состава и структуры участков, где произошло внедрение кислорода в полупроводниковые пластины, и их влияние на физические свойства структур, а также исследование возможности управления их количеством и периодичностью на поверхности слоистых GaSe и InSe.

В завершение авторы выражают благодарность В.И. Литвинову из Waveband Corporation за проявленный интерес и обсуждение результатов этой работы.

Список литературы

- [1] В.Л. Бакуменко, В.Ф. Чишко. ФТП, **11** (11), 2000 (1977).
- [2] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. ФТП, **12** (2), 374 (1978).
- [3] Т.В. Аверьянова, В.Л. Бакуменко, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. ФТП, **14** (8), 1573 (1980).
- [4] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, В.А. Монассон, К.Д. Товстюк. ФТП, **21** (2), 380 (1987).
- [5] Э.Г. Аширов, В.Л. Бакуменко, А.К. Бонаков, Ю.С. Магай и др. *Тез. докл. Всес. сем. по радиационным эффектам в полупроводниках и полупроводниковых приборах* (Баку, Азернешер, 1980) с. 91.
- [6] R.H. Williams, A.J. McAvej. J. Vac. Sci. Technol., **9** (2), 867 (1972).
- [7] Л.Б. Ананьина, В.Л. Курбатов, В.Ф. Чишко. ФТП, **10** (12), 2373 (1976).
- [8] З. Ковалюк, В. Махний, О. Янчук. *Вестн. Львов. ун-та. Сер. физическая*, вып. 34, 217 (2001).
- [9] В.Н. Катеринчук. *Фотоэлектрические свойства структур полупроводник-диэлектрик-полупроводник на основе моноселенидов галлия и индия* (Черновцы, ЧГУ, 1989).
- [10] Ю.А. Гольдберг, О.В. Иванова, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. ФТП, **18** (8), 1472 (1984).
- [11] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Наука, 1975) с. 4.
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1965) с. 363.
- [13] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes, A. Chevy. J. Appl. Phys., **21** (2), 1477 (1987).
- [14] R.R. Daniels, G. Margaritondo, C. Quaresima, P. Perfetti, F. Levy. J. Vac. Sci. Technol. A, **3** (3), 979 (1985).

- [15] А.Г. Кязым-заде, Д.Х. Джафаров. Докл. АН АзССР, **36** (10), 7 (1980).
- [16] С.И. Драпак, В.А. Манассон, В.В. Нетяга, З.Д. Ковалюк. ФТП, **37** (2), 172 (2003).
- [17] А.Я. Вуль, А.В. Саченко. ФТП, **17** (8), 1361 (1983).
- [18] С.И. Драпак, В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, В.А. Манассон. ФТП, **23** (8), 1510 (1989).
- [19] К.Д. Товстюк. *Полупроводниковое материаловедение* (Киев, Наук. думка, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Change of the built-in potential of photodiode on the base of $n\text{-InSe-p-GaSe}$ heterojunction in ageing process

S.I. Drapak, V.B. Orletskii, Z.D. Kovalyuk

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,
58001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract Changes of the built-in potential of the optical contact between $n\text{-InSe}$ and $p\text{-GaSe}$ due to a long-term (over 10 years) keeping under certain ambient conditions have been investigated in the case of $n\text{-InSe-p-GaSe}$ heterostructures. We have found an essential change of this parameter. The built-in potential increase is explained by the rapprochement of areas of In and Ga monoselenides due to the diffusive running the oxygen, which had been first absorbed at the contact border, into the semiconductors bulk. In this way, islands of InSe/GaSe are formed, which are shunting the structure.