

Влияние буферного слоя собственного окисла селенида галлия нанометровых размеров на электрические, фотоэлектрические и излучательные свойства гетероструктур ITO-GaSe

© С.И. Драпак[†], З.Д. Ковалюк

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

(Получена 24 августа 2006 г. Принята к печати 4 сентября 2006 г.)

Исследовано влияние толщины буферного слоя собственного окисла селенида галлия на электрические, фотоэлектрические и излучательные свойства гетеропереходов ITO-GaSe. Установлено, что введение слоя Ga₂O₃ толщиной до 5–6 нм в гетеропереход ITO-GaSe приводит к изменению механизмов токопрохождения в структуре, увеличению напряжения холостого хода V_{oc} более чем в 2 раза (при этом реализуется ситуация, когда V_{oc} значительно превышает величину контактной разности потенциалов), возрастанию интенсивности электролюминесценции более чем на порядок, а также к увеличению КПД фотопреобразования более чем в 2 раза по сравнению с образцами, в которых слой Ga₂O₃ специально не выращивался.

PACS: 74.40.Lq, 72.40.+w, 78.60.Fi

1. Введение

Селенид галлия принадлежит к широкому классу слоистых полупроводников и является перспективным материалом для использования в различного типа оптоэлектронных устройствах. Так, например, на его основе созданы высокоэффективные фотодиоды [1], датчики поляризованного излучения [2], фоторезисторы с изменяемым диапазоном fotocувствительности [3]. В [4,5] обсуждаются пути оптимизации параметров фотопреобразования солнечных элементов на основе гетеропереходов, изготовленных методом посадки на оптический контакт, в которых GaSe использован в качестве широкозонной компоненты. Тем не менее из-за большого удельного сопротивления и низкой подвижности носителей заряда структуры с конкурентноспособными параметрами на основе этого полупроводника реализованы в основном только в случае локализации плоскости выпрямляющего барьера перпендикулярно слоям GaSe, например [1,2]. Селенид галлия является мягким материалом, к которому не применимы традиционные методы механической обработки поверхности. Поэтому получение подложек (блоков) с зеркальной поверхностью спайности, перпендикулярной к слоям GaSe, связано с проведением ряда технологических операций в процессе роста этого полупроводника и в настоящее время носит непрогнозируемый характер. В то же время природная анизотропия химических связей внутри слоя и между слоями позволяет путем скола получать подложки из GaSe для создания различного типа структур с атомарно-зеркальной поверхностью и низким числом поверхностных состояний ($\leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [6]), которые не нуждаются в дальнейшей механической и химической обработке. Поэтому оптимизация параметров структур на основе GaSe, у кото-

рых плоскость выпрямляющего барьера локализована параллельно плоскости слоев, является актуальной задачей.

Как известно, использование буферного слоя, обладающего диэлектрическими свойствами, в ряде случаев позволяет улучшить основные эксплуатационные характеристики диодных структур на основе традиционных полупроводников [7,8], а уменьшение толщины диэлектрического слоя до нанометровых размеров в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (металл–окисел–полупроводник) приводит к обогащению таких структур новыми свойствами, например [9]. В данной работе исследовано влияние толщины буферного диэлектрического слоя Ga₂O₃ на электрические, фотоэлектрические и излучательные (люминесцентные) свойства гетеропереходов ITO (indium tin oxide)–GaSe.

2. Изготовление структур и методика эксперимента

Для изготовления гетеропереходов (ГП) и структур с промежуточным (буферным) слоем собственного окисла — в дальнейшем гетероструктур (ГС) — использовался GaSe:Du *p*-типа проводимости с концентрацией свободных носителей $p \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_{\perp c} \approx 30–35 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при комнатной температуре. Слой собственного окисла формировался путем окисления базового полупроводника в воздушной атмосфере при $T \approx 450^\circ \text{C}$. Химический состав собственного окисла, образующийся на поверхности GaSe, при различных температурно-временных режимах является предметом исследования целого ряда работ, например, [10–12]. Как засвидетельствовали рентгенодифрактометрические исследования, в данном случае слой окисла состоял из Ga₂O₃ ($E_g = 4.6 \text{ эВ}$ при $T = 300 \text{ К}$ [13]), что согласовалось с литературными данными [10,11]. Соглас-

[†] E-mail: drapak@unicom.cv.ua

но [14], слой Ga_2O_3 , полученный путем термического воздействия на GaSe в воздушной атмосфере, является аморфным (т.е. не пористым). Толщина слоя оксида галлия контролировалась при помощи лазерного эллипсометра ЛЭМ-2. Установлено, что при $T \approx 450^\circ\text{C}$ скорость роста Ga_2O_3 на поверхности GaSe составляет ~ 0.6 нм за минуту. При увеличении толщины Ga_2O_3 более 6–7 нм наблюдалось растрескивание слоя оксида, что приводило к ухудшению параметров исследуемых структур. Фронтальные слои ИТО с сильно вырожденным газом свободных электронов ($n \cong 10^{21} \text{ см}^{-3}$) создавались путем пульверизации спиртового раствора хлорной индия с добавкой хлорного олова при той же температуре [15]. Толщина пленок ИТО находилась в пределах 0.1–0.15 мкм. Площадь исследуемых образцов составляла $s = 0.12 \text{ см}^2$. В качестве токовыводящих контактов использовано серебро со стороны GaSe и In — со стороны фронтального полупроводника.

Для определения положения уровня Ферми и величины диффузионного потенциала ϕ_0 в GaSe для ГП ИТО– GaSe и структур с различной толщиной буферного слоя Ga_2O_3 измерялись вольт-фарадные характеристики (ВФХ). Поскольку ВФХ зависели от частоты тестирующего сигнала ω , что характерно для структур с большим последовательным сопротивлением [16], диффузионный потенциал ϕ_0 определялся как предел частотной зависимости напряжения отсечки ($C^{-2}-V$)-характеристик при $\omega \rightarrow 0$ [17]. Для определения механизмов токопрохождения в исследуемых структурах исследовались прямые ветки вольт-амперных характеристик (ВАХ) в температурном диапазоне $T = 200\text{--}330 \text{ K}$. Чтобы избежать искажений ВАХ из-за нелинейности последовательного сопротивления, измерения проводились по методике [18]. Нагрузочные характеристики ГП ИТО– GaSe и ГС ИТО– Ga_2O_3 – GaSe с толщиной буферного слоя Ga_2O_3 $d \approx 6$ нм измерялись при освещении структур светом мощностью $P = 80 \text{ мВт/см}^2$. Исследование спектрального распределения электролюминесценции (ЭЛ) ГП и ГС, а также зависимости интенсивности ЭЛ L от импульсного тока через образец при прямых смещениях проводилось при температуре жидкого азота. Регистрация интенсивности излучения осуществлялась при помощи кремниевоегo солнечного элемента, обладающего широким диапазоном линейности фототока в зависимости от уровня освещенности.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние толщины буферного слоя Ga_2O_3 на величину диффузионного потенциала

Как свидетельствуют результаты исследования ВФХ, введение буферного слоя Ga_2O_3 в ГП ИТО– GaSe и увеличение его толщины до $d \approx 6$ нм приводит к заметному уменьшению диффузионного изгиба зон в GaSe

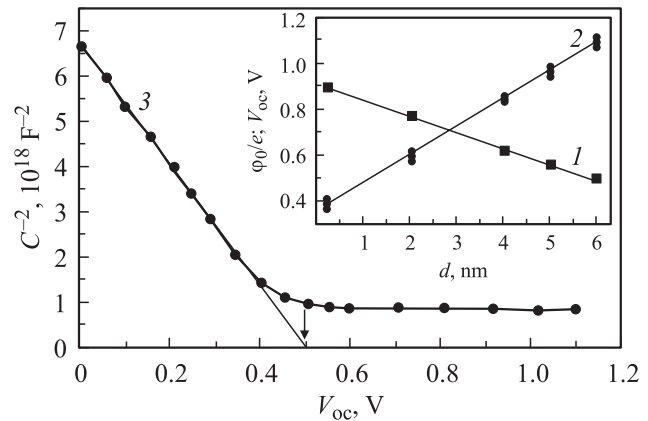


Рис. 1. Зависимость диффузионного потенциала ϕ_0 (1) и фотоэдс V_{oc} (2) от толщины буферного слоя d , а также вольт-фарадная характеристика гетероструктуры ИТО– Ga_2O_3 – GaSe с толщиной слоя Ga_2O_3 $d \approx 6$ нм. $T = 298 \text{ K}$.

(рис. 1, кривая 1). Поскольку в выпрямляющих фоточувствительных структурах (гомо- и гетеропереходах, диодах Шоттки) величины напряжения холостого хода V_{oc} и равновесное значение ϕ_0 связаны соотношением $eV_{oc} \leq \phi_0$ [19], следовало бы ожидать, что с уменьшением ϕ_0 будет уменьшаться и фотоэдс. На рис. 1 (кривая 2) представлена зависимость V_{oc} структуры от толщины Ga_2O_3 . V_{oc} измерялась при освещении структур вольфрамовой лампой накаливания при падающей мощности светового потока 100 мВт/см^2 . В этих условиях освещения измеренные значения V_{oc} были меньше, чем фотоэдс насыщения. Как видно из рис. 1 (кривая 2), с увеличением d величина V_{oc} , наоборот, возрастает. Причем при больших значениях d реализуется ситуация, когда $eV_{oc} > \phi_0$. Это обстоятельство свидетельствует о том, что фотоэдс V_{oc} в гетероструктурах ИТО– Ga_2O_3 – GaSe превышает значение ϕ_0/e за счет того, что часть напряжения падает на диэлектрическом слое Ga_2O_3 , т.е. величина фотоэдс в исследуемых структурах складывается из двух составляющих: изменения поверхностного изгиба зон в базовом полупроводнике $\Delta\phi_0$ и изменения падения напряжения на буферном диэлектрическом слое $\Delta\psi$ (рис. 2). Подтверждением этого служат результаты исследования фотоэлектрической модификации ВФХ ($C^{-2}-V_{oc}$) для структур ИТО– Ga_2O_3 – GaSe , в которой параметром является освещенность (рис. 1, кривая 3). При малых уровнях освещенности зависимость ($C^{-2}-V_{oc}$) линейна. Причем значение V_0 , полученное при пересечении оси абсцисс с продолжением прямой, близко к значению ϕ_0/e , определенному из темновых ВФХ. Это свидетельствует о том, что при малых освещенностях $V_{oc} \approx \phi_0/e$. При больших уровнях освещения, когда V_{oc} достигает значений, близких к ϕ_0/e , емкость перестает меняться, а дальнейший рост V_{oc} происходит за счет изменения $\Delta\psi$. Следует отметить, что эффект превышения фотоэдс над величиной диффузионного потенциала наблюдался в

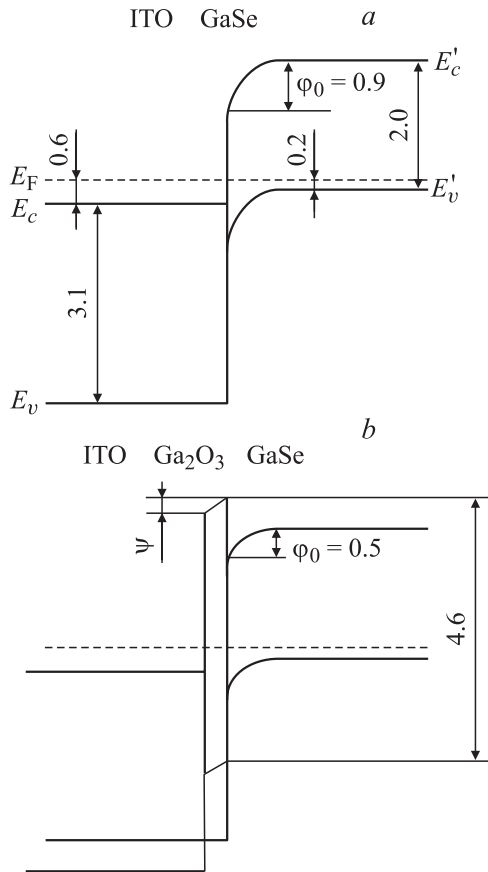


Рис. 2. Зонные диаграммы ГП ITO–GaSe (а) и ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe (b) в условиях равновесия. Ширина запрещенной зоны Ga₂O₃ взята из [13], а параметры зонной структуры и глубина залегания уровня Ферми в пленках ITO — из [15]. Положение уровня Ферми и величина диффузионного потенциала φ_0 в GaSe определялись из темновых C–V-характеристик.

ряде структур на основе традиционных полупроводников при условии слабого взаимодействия состояний на границе полупроводник–диэлектрик (окисел) с металлом (зоной проводимости фронтального полупроводника) [7].

3.2. Вольт-амперные характеристики

Введение в ГП ITO–GaSe буферного слоя Ga₂O₃ приводит к изменению механизмов токопрохождения. Прямые ветви ВАХ структур, в которых слой собственного окисла специально не выращивался, хорошо описываются выражением $I = I_S \exp(eV/nkT - 1)$, где I_S — ток насыщения, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, а $n = 1.05–1.1$ для различных образцов во всем диапазоне исследуемых T (рис. 3, кривые 1–3). Близкое к 1 значение n свидетельствует о том, что доминирующим механизмом токопереноса в такого типа структурах является надбарьерный ток. По мере увеличения толщины буферного слоя в ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe значение диодного коэффициента воз-

растает (рис. 3, кривые 4–6). При этом для структур с относительно толстым слоем Ga₂O₃ при меньших напряжениях смещения появляется участок с $n \gg 2$ (рис. 3, кривая 6), который хорошо аппроксимируется выражением, характерным для туннельного тока [19]:

$$I = V^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}d\varphi_b^{3/2}}{3ehV}\right), \quad (1)$$

где m^* — эффективная масса, d — диэлектрический слой, φ_b — высота барьера, h — постоянная Планка. При больших прямых смещениях ВАХ ГС с относительно толстым слоем окисла галлия, перестроенная

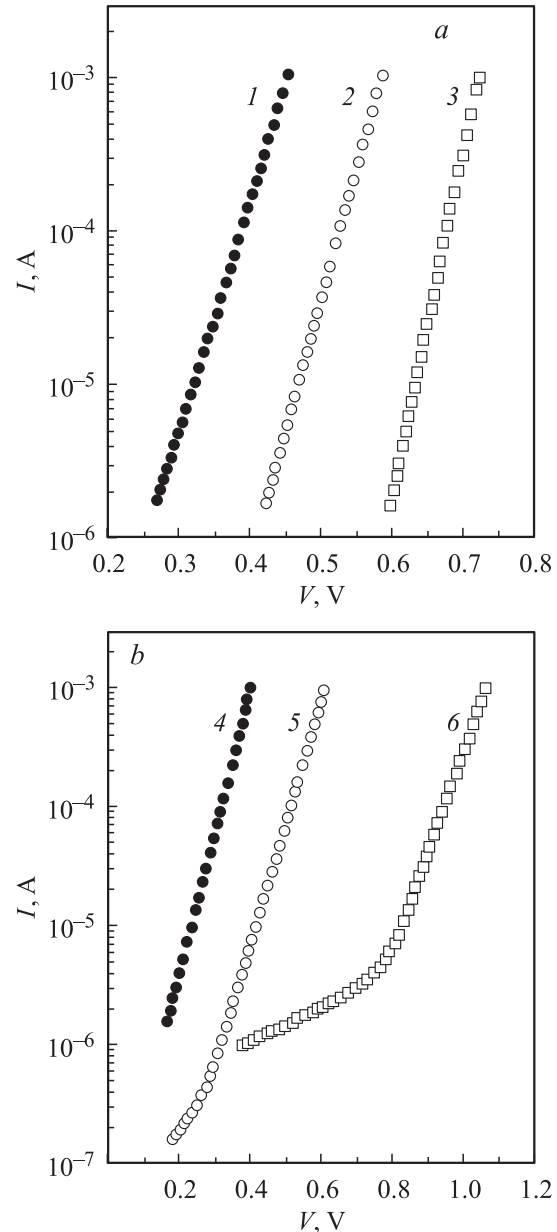


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ ГП ITO–GaSe при T , К: 1 — 300, 2 — 250, 3 — 200, а также ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe при $T = 295$ К с различной толщиной буферного слоя Ga₂O₃ d , нм: 4 — ≈ 1 ($n = 1.3$), 5 — $\approx 2–3$ ($n = 1.6$), 6 — $\approx 5–6$ ($n = 2$).

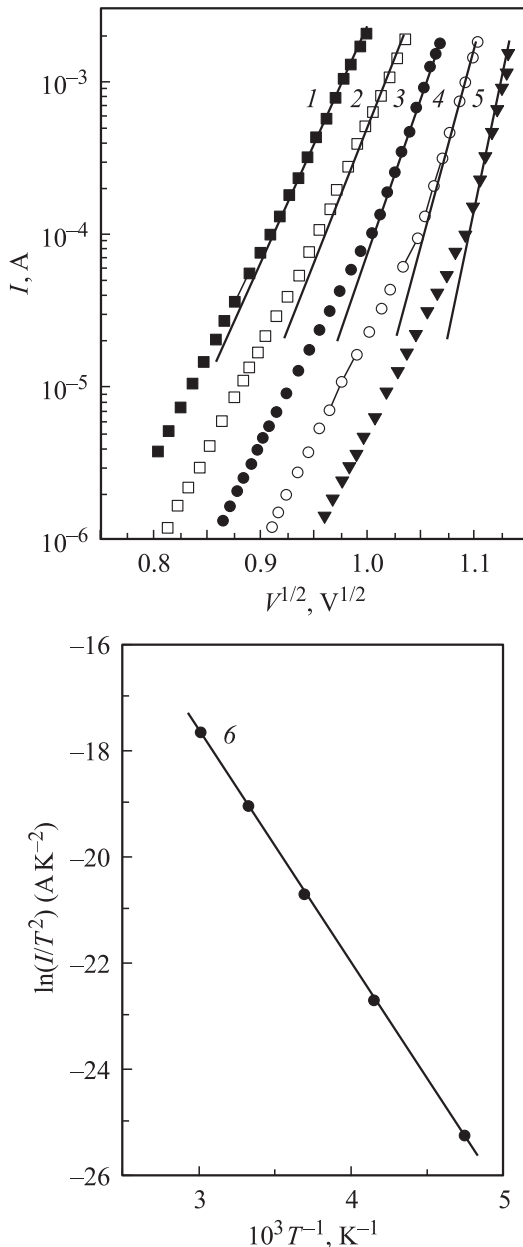


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ ГС ИТО–Ga₂O₃–GaSe с толщиной Ga₂O₃ $d \approx 6$ нм в координатах $\lg I - V^{1/2}$ при T , К: 1 — 330; 2 — 300; 3 — 270; 4 — 240; 5 — 210, а также температурная зависимость величины $\ln(I/T^2)$ (кривая 6).

в координатах $I = f(V^{1/2})$, является линейной (рис. 4, кривые 1–5), что характерно как для эмиссии Шоттки, так и для ионизации Пула–Френкеля [19]. Линейность зависимости $\ln(I/T^2)$ от $1/T$ (рис. 4, кривая 6) свидетельствует в пользу эмиссии Шоттки. При этом толщина диэлектрического слоя, найденная из соотношения

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{0.43}{kT} \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_i d}}, \quad (2)$$

где ϵ_i — диэлектрическая проницаемость Ga₂O₃ (при $T = 300$ К $\epsilon_i = 2.5$ [13]), β — угол наклона ВАХ в

координатах $\lg I = f(V^{1/2})$ [20], составляет $d \approx 6$ нм, что хорошо согласуется с результатами эллипсометрических исследований.

3.3. Электролюминесценция

Спектральное распределение электролюминесценции ГП и ГС, за исключением перераспределения интенсивности между длинно- и коротковолновым максимумами, является практически идентичным (рис. 5, кривые 1, 2) и находится в хорошем согласии со спектрами фотолюминесценции монокристаллического GaSe [21]. Вместе с

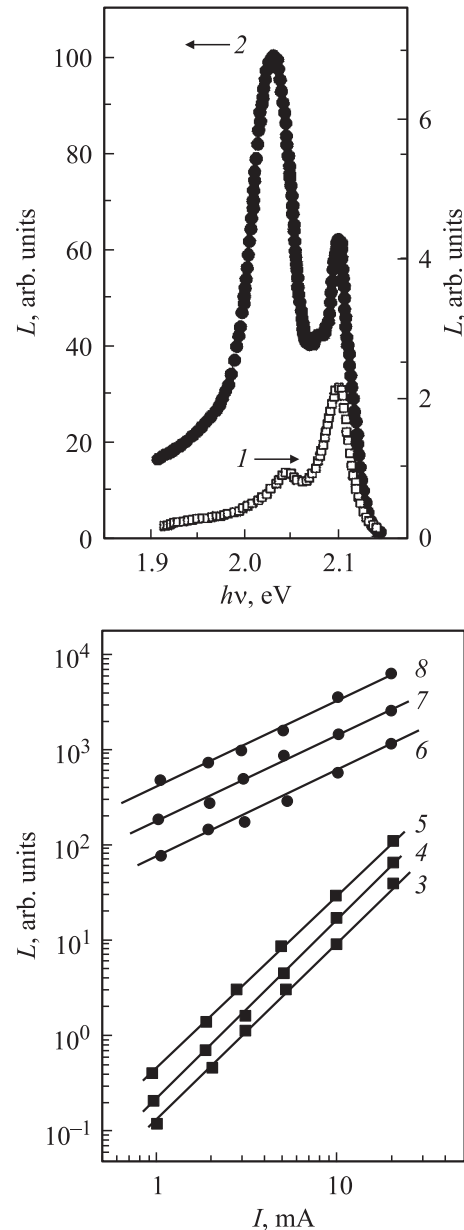


Рис. 5. Спектры электролюминесценции ГП ИТО–GaSe (1) и ГС ИТО–Ga₂O₃–GaSe (2) с толщиной буферного слоя Ga₂O₃ $d \approx 6$ нм а также зависимость интегральной интенсивности излучения L от тока I при прямом смещении для различных образцов ГП (3–5) и ГС (6–8) при $T = 77$ К.

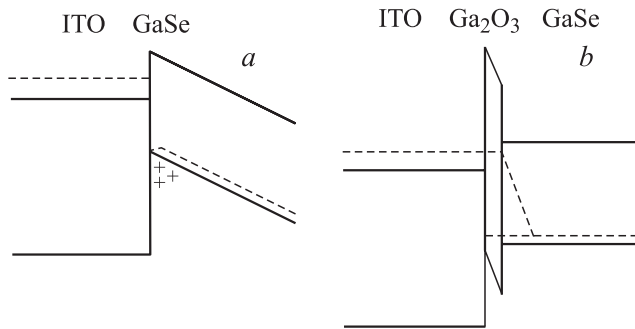


Рис. 6. Зонные диаграммы ГП ITO–GaSe (а) и ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe (b) при большом прямом смещении.

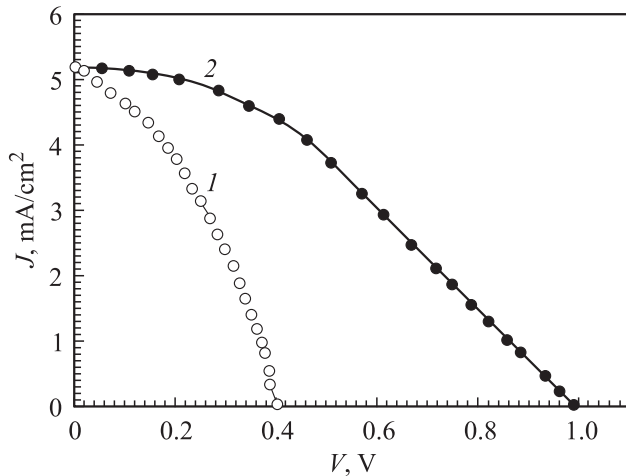


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики ГП ITO–GaSe (1) и ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe с толщиной буферного слоя Ga₂O₃ $d \approx 6$ нм (2) при прямом солнечном освещении мощностью 80 мВт/см².

тем введение буферного слоя Ga₂O₃ толщиной $d \approx 6$ нм приводит к возрастанию интегральной интенсивности излучения L более чем на порядок (рис. 5). Кроме этого, меняется также и характер зависимости L от тока через образец I : для ГС она линейна (рис. 5, кривые 6–8), а для ГП $L \propto I^2$ (рис. 5, кривые 3–5).

Для объяснения полученных результатов обратимся к зонным диаграммам структур при больших прямых смещениях (рис. 6). Пусть приложенного напряжения достаточно для спрямления зон в базовом полупроводнике, т. е. обедненная область отсутствует в обеих структурах. Тогда большая часть приложенного напряжения в ГП падает на полупроводнике, а в ГС — на буферном слое. В последнем случае с ростом прямого смещения резко уменьшается барьер для электронов, движущихся из фронтального полупроводника в Ga₂O₃, что способствует росту коэффициента инжекции. При этом барьер для дырок, движущихся в обратном направлении, остается достаточно высоким для пренебрежения термоэлектронной и термополевой эмиссией дырок. Кроме этого, в ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe после достижения состояния

плоских зон рост поверхностной концентрации дырок сильно замедляется, так как приращение напряжения происходит в основном за счет увеличения напряжения на Ga₂O₃. В ГП ситуация обратная. В пренебрежении вкладом поверхностных состояний все напряжение падает на базовом полупроводнике. Под действием электрического поля в приповерхностной области возникает слой, обогащенный дырками, число которых p_S с ростом приложенного смещения будет увеличиваться. Рост p_S приводит к возрастанию дырочного тока через структуру, что способствует снижению коэффициента инжекции. Кроме этого, в отличие от ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe с ростом напряжения не наблюдается сильного понижения барьера для электронов.

Различную зависимость L от I в ГС и ГП можно объяснить ростом поверхностной концентрации дырок в последнем. В простейшей модели число актов излучательной рекомбинации пропорционально числу электронов n_S и дырок p_S в приповерхностной области базового полупроводника. Поскольку в ГС с ростом смещения $p_S \approx \text{const}$, интенсивность излучения L увеличивается в основном за счет электронов, инжектированных из фронтального полупроводника. При этом наблюдается линейная зависимость L от I . В ГП при увеличении смещения наблюдается рост как n_S , так и p_S , что и приводит к квадратичной зависимости L от I .

3.4. Эффективность фотопреобразования ГП ITO–GaSe и ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe

Как отмечалось выше, увеличение толщины буферного слоя Ga₂O₃ до $d \approx 6$ нм приводит к увеличению V_{oc} . В то же время, как и для ряда устройств на основе традиционных полупроводников [7], величина тока короткого замыкания I_{sc} остается практически одинаковой как для ГП, так и для ГС. В том случае, если процесс роста окисного слоя не сопровождается образованием значительного количества дополнительных центров рекомбинации на гетерогранице „базовый полупроводник–окисел“ и в объеме базового полупроводника, как это наблюдается, например, при окислении InSe [22], следовало бы ожидать увеличения эффективности фотопреобразования η ГС по сравнению с ГП. И действительно, несмотря на некоторое уменьшение фактора заполнения ($ff = 0.4$ и 0.36 для ГП и для ГС с $d \approx 6$ нм соответственно), КПД η для ГС ITO–Ga₂O₃–GaSe возрастает более чем в 2 раза по сравнению с таковым для ГП ITO–GaSe (рис. 7).

4. Заключение

Таким образом, исследовано влияние толщины буферного слоя собственного оксида селенида галлия на электрические, фотоэлектрические и излучательные свойства гетеропереходов ITO–GaSe. Установлено, что введение слоя Ga₂O₃ толщиной до 5–6 нм в гетеропереход ITO–GaSe приводит к изменению токопрохождения

в структуре; увеличению напряжения холостого хода V_{oc} более чем в 2 раза (при этом реализуется ситуация, когда V_{oc} значительно превышает величину контактной разности потенциалов); возрастанию интенсивности электролюминесценции более чем на порядок, а также к увеличению КПД фотопреобразования более чем в 2 раза по сравнению с образцами, в которых слой Ga_2O_3 специально не выращивался.

Список литературы

- [1] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. Письма ЖТФ, **27** (18), 1 (2001).
- [2] V.A. Manasson, Z.D. Kovalyuk, S.I. Drapak, V.N. Katerinchuk. *Electron. Lett.*, **26** (10), 664 (1990).
- [3] А.Г. Кязым-Зале, Р.Н. Мехтиева, А.А. Ахмедов. ФТП, **25** (8), 1392 (1991).
- [4] С.И. Драпак, М.О. Воробец, З.Д. Ковалюк. ФТП, **39** (5), 633 (2005).
- [5] С.И. Драпак, М.О. Воробец. УФЖ, **51** (1), 39 (2006).
- [6] Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New. Ser. Group III: Crystal and Solid State Physics*, **17**, sv.f / ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 1983).
- [7] А.Я. Вуль, А.В. Саченко. ФТП, **17** (8), 1361 (1983).
- [8] Y. Ohtake, S. Cheisitsak, A. Yamada, M. Konagai. *Jap. J. Appl. Phys.*, **37** (6), 3220 (1998).
- [9] Г.Г. Карева, М.И. Векслер, И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин. ФТП, **36** (8), 953 (2002).
- [10] H. Iwakuro, C. Tatsuyama, S. Ichimura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1), 94 (1984).
- [11] V.P. Savchyn, V.B. Kytsai. *Thin Sol. Films*, **361–362** (1–2), 123 (2000).
- [12] O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, V.O. Yukhymchuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **17** (1), L1 (2002).
- [13] T. Hariu, S. Sasaki, H. Adachi, Y. Shibata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (8), 841 (1977).
- [14] O.A. Balitskii. *Mater. Lett.*, **60** (5), 594 (2006).
- [15] В.А. Манассон, А.И. Малик, К.Д. Товстюк. ФТП, **18** (12), 2121 (1984).
- [16] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, В.Д. Давыдов. ФТП, **34** (1), 113 (2000).
- [17] Ю.А. Гольдберг, О.В. Иванова, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. ФТП, **18** (8), 1472 (1984).
- [18] В.А. Манассон, А.И. Малик. ПТЭ, **2**, 190 (1981).
- [19] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М.: Мир, 1984) т. 2. [Пер. с англ.: S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y.–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore, A Willey–Interscience Publication, 1981) v. 2].
- [20] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков* (М., Высш. шк., 1977).
- [21] Ю.П. Гнатенко, З.Д. Ковалюк, П.А. Скубенко, Ю.И. Жирко. ФТТ, **25** (2), 445 (1983).
- [22] Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, A.I. Savchuk, O.M. Sydor. *Mater. Sci. Eng. B*, **109** (1–3), 252 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Influence of buffer layer of gallium selenide intrinsic oxide with nanometer thickness onto electrical, photoelectric and radiant properties of ITO–GaSe heterostructures

S.I. Drapak, Z.D. Kovalyuk

I.M. Frantsevich Institute
of Material Sciences Problems,
National Academy of Sciences
of Ukraine, Chernivtsi Department,
58000 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The influence of the thickness of gallium oxide buffer layer onto electrical, photovoltaic and luminescent properties of ITO–GaSe heterojunctions is investigated. It is established that introducing a Ga_2O_3 layer with a thickness up to 5–6 nm to the ITO–GaSe heterojunctions leads to changing charge transfer mechanisms; to increasing the open-circuit voltage V_{oc} more than twice (thus the situation when V_{oc} considerably exceeds the built-in potential is realized), to increasing of electroluminescence intensity more, than by an order of magnitude, and also to increasing solar efficiency more than twice in comparison with structures, in which a gallium oxide layer was not grown intentionally.