

В.В. Брус<sup>1</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>1</sup>, П.Д. Мар'янчук<sup>2</sup>

## Електричні та фотоелектричні властивості напівпровідникової гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe

<sup>1</sup>Чернівецьке відділення, Інститут проблем матеріалознавства НАН України,  
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна 58001, e-mail: victorbrus@mail.ru

<sup>2</sup>Кафедра електроніки і енергетики, Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
вул. Коцюбинсько 2, Чернівці, Україна 58012

Досліджено електричні та фотоелектричні властивості гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe виготовленої нанесенням тонкої плівки діоксиду титану методом реактивного магнетронного випаровування при постійній напрузі на свіжо сколоту поверхню монокристалічної підкладки шаруватого напівпровідника GaSe. Встановлено домінуючі механізми струмопереносу через досліджуваний гетероперехід при прямому та зворотному зміщеннях.

**Ключові слова:** TiO<sub>2</sub>, GaSe, тонка плівка, гетероструктура.

Стаття поступила до редакції 12.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

### Вступ

В даний час проводиться інтенсивний пошук і дослідження різних перспективних матеріалів та структур на їх основі для застосування у високоефективних електронних приладах, сенсорах і сонячних елементах. Використання гетероструктур для виготовлення приладів напівпровідникової електроніки і фотовольтаїки розширює їх функціональні можливості та підвищує експлуатаційні характеристики у порівнянні з фотоелектричними приладами на основі гомопереходів [1 - 3].

Моноселенід галію (GaSe) належать широкому класу шаруватих сполук A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>. Характерною ознакою цих матеріалів є можливість отримання шляхом сколювання в атмосфері повітря підкладок з атомарно-дзеркальною поверхнею і малою кількістю обірваних зв'язків ( $\leq 10^{10}$  см<sup>-2</sup>) без використання додаткової механічної чи хімічної обробки поверхні. Ця обставина, а також підвищена радіаційна стійкість роблять GaSe, цікавим матеріалом для використання в якості підкладок при виготовленні різного роду фоточутливих діодних структур (бар'єрів Шоткі, структур метал-діелектрик-напівпровідник, напівпровідник-діелектрик-напівпровідник, гетеропереходів) [4 - 9].

Діоксид титану (TiO<sub>2</sub>) - один з найперспективніших прозорих провідних оксидів, набув широке застосування у різних напівпровідникових приладах завдяки високому пропусканню видимого світла, великому значенню

коефіцієнта заломлення, контрольованій питомій електропровідності, хорошій адгезії, високій хімічній стійкості і своїм фотокаталітичним властивостям [10, 11]. Також TiO<sub>2</sub> є безпечним для навколишнього середовища.

В цій статті представлено результати дослідження електричних та фотоелектричних властивостей анізотипної напівпровідникової гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe.

### I. Методика експерименту

Моноселенід галію був вирощений методом Бріджмена. Монокристали GaSe володіли р-типом провідності з концентрацією основних носіїв заряду  $p = 10^{13}$  см<sup>-3</sup> і рухливістю перпендикулярно осі симетрії  $\mu = 30 - 35$  см<sup>2</sup>/(В·с).

Підкладки шаруватих кристалів типорозміром 5×5×0,3 мм з дзеркальною поверхнею були отримані шляхом сколювання у атмосфері повітря без додаткової механічної чи хімічної обробки.

Напилення тонких плівок TiO<sub>2</sub> на підготовлені монокристалічні підкладки проводились методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі в універсальній вакуумній установці Leybold – Heraeus L560.

Титанова мішень - шайба діаметром 100 мм і товщиною 5 мм, розміщується на столику магнетрона з водяним охолодженням на відстані 7 см підкладками.

Підкладки монокристалічного селеніду галію та

ситалу розміщувалися над магнетроном з подальшим обертанням столика для забезпечення однорідності плівок по товщині. Перед початком процесу напылення вакуумна камера відкачувалася до залишкового тиску  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Формування газової суміші аргону та кисню в необхідній пропорції відбувалося з двох незалежних джерел протягом процесу напылення.

Використовувалося короткочасне протравлювання бомбардуєчими іонами аргону поверхні мішені та підкладок для видалення неконтрольованого забруднення.

Протягом процесу напылення парціальні тиски у вакуумній камері склали 0,7 Па для аргону та 0,02 Па для кисню. Встановлена потужність магнетрона – 300 Вт. Процес напылення тривав 20 хв. при температурі підкладок 573 К.

Для визначення електричних параметрів тонких плівок, одночасно проводили їх напылення на ситалові підкладки. Отримані плівки  $\text{TiO}_2$  володіли n-типом провідності. Визначені питома електропровідність та концентрація носіїв заряду при температурі 295 К дорівнювали  $\sigma = 0,77 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  і  $n = 4,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , відповідно.

Фронтальний електричний контакт формувался шляхом термічного напылення індію. В якості тилового контакту використовувалась евтектика In-Ga.

Вимірювання вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик гетероструктури n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe проводилося за допомогою вимірювального комплексу SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

## II. Результати і їх обговорення

Енергетична діаграма досліджуваного гетеропереходу, побудована відповідно до моделі

Андерсона, представлена на рис. 1.

Як видно з енергетичної діаграми, розрив валентних зон складає 1,68 еВ, що значно перевищує розрив зон провідності 0,5 еВ. Тому можна стверджувати, що електричний струм через досліджуваний гетероперехід буде формуватися носіями одного типу (електронами), оскільки великий розрив валентних зон перешкоджатиме переміщенню дірок через гетероперехід.

Вольт-амперна характеристика анізотипного гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe приведена на рис. 2. Коефіцієнт випрямлення гетеропереходу  $K = 50$  при зовнішньому зміщенні 2 В. Значення вбудованого потенціалу  $V_{bi} = 1,6$  В визначене шляхом екстраполяції прямолінійної ділянки ВАХ при прямому зміщенні до перетину з віссю напруг.

Варто відмітити, що висота потенціального бар'єру  $\phi_0 = qV_{bi}$  визначена з ВАХ перевищує його значення прогнозоване моделлю Андерсона (рис. 1). Цей факт може бути пов'язаним з формуванням електричного диполя на межі поділу досліджуваного гетеропереходу, який зменшує розрив зон провідності приблизно вдвічі.

На рис. 3 зображено ВАХ досліджуваного гетеропереходу у напівлогарифмічній системі координат для зручності аналізу домінуючих механізмів струмопереносу при прямому та зворотному зміщеннях.

Прямі струми через досліджуваний гетероперехід аналізуватимемо в рамках емпіричної формули:

$$I = I_0 \left( \exp \left[ \frac{qV}{nkT} \right] - 1 \right), \quad (1)$$

де  $I_0$  – струм насичення,  $n$  – показник неідеальності,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – абсолютна температура. При невеликих прямих зміщеннях (область 1 на рис. 3) показник неідеальності приймає значення  $n =$

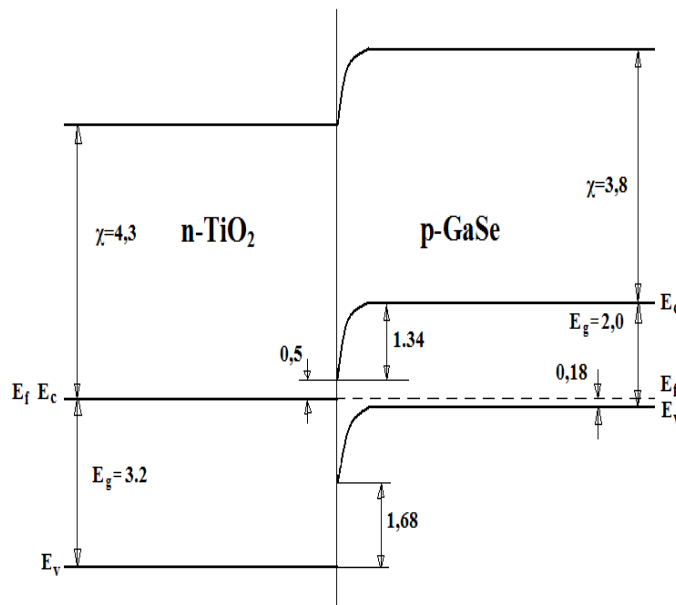


Рис. 1. Енергетична діаграма анізотипного гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe. Параметри матеріалів компонент гетеропереходу взяті з літератури [12, 13].

6,8. Таке велике значення показника неідеальності свідчить про багатоступінчатий тунельно-рекомбінаційний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на межі поділу  $\text{TiO}_2/\text{GaSe}$ , утворених внаслідок розбіжності періодів кристалічних решіток матеріалів компонент досліджуваного гетеропереходу [14, 15].

В області більших прямих зміщень (область 2 на рис. 3) показник неідеальності зменшується  $n = 3$ . При таких значеннях показника неідеальності домінуючий механізм струмопереносу можна розглядати в рамках рекомбінації в області просторового заряду через глибокі рекомбінаційні центри при наявності електрично-активних поверхневих пасток [16]. Відхилення ВАХ від прямої лінії при подальшому збільшенні прямого зміщення пов'язане з впливом послідовного опору досліджуваної гетероструктури.

Як видно з рис. 3 зворотний струм через досліджуваний гетероперехід  $I_{rev} \sim \exp[(\varphi_0 - qV)^{-1/2}]$ , що свідчить про домінування тунельного механізму струмопереносу при прикладанні зовнішньої напруги

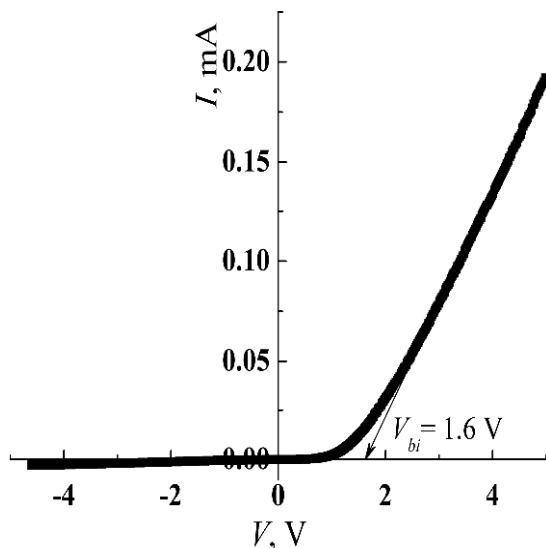


Рис. 2. ВАХ гетеропереходу  $n\text{-TiO}_2/p\text{-GaSe}$  при 295 К.

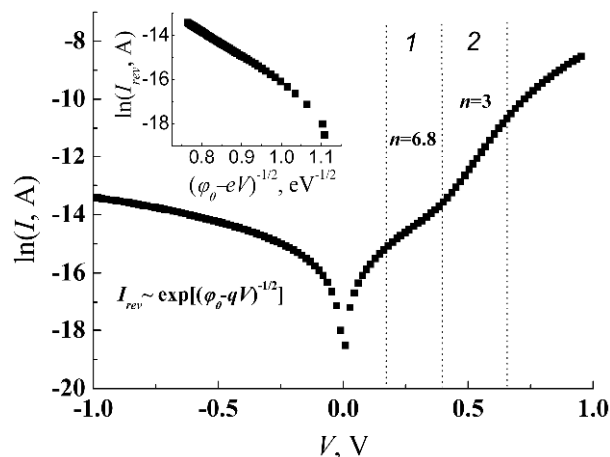


Рис. 3. ВАХ гетеропереходу  $n\text{-TiO}_2/p\text{-GaSe}$  у напівлогарифмічних координатах.

у зворотному напрямку.

На рис. 4 зображено вольт-фарадні характеристики досліджуваного гетеропереходу виміряні при 295 К і різних частотах збуджуючого сигналу при постійній амплітуді 10 мВ. Прямолінійність вольт-фарадних характеристик гетеропереходу  $n\text{-TiO}_2/p\text{-GaSe}$  у координатах  $C^2$  від  $V$  свідчить про різкий розподіл акцепторів у базовому шарі гетеропереходу.

Частотна залежність нахилу вольт-фарадних характеристик свідчить про наявність електрично-активних поверхневих пасток на межі поділу досліджуваного гетеропереходу з різним характеристичним часом перезарядки. Величина напруги відсічки, яка практично не залежить від частоти збуджуючого сигналу, визначеної з вольт-фарадних характеристик (рис. 4)  $V_c = 1,37$  В добре співпадає з значенням вбудованого потенціалу розрахованим на основі моделі Андерсона з енергетичної діаграми (рис. 1). Однак, в той же час, величина напруги відсічки визначена з вольт-фарадних характеристик менша за значення вбудованого потенціалу визначеного з вольт-амперної характеристики (рис. 2) при тій самій температурі. Ця обставина добре пояснюється в рамках моделі запропонованої Доннеллі і Мілнсом [17], яка враховує наявність електричного заряду, локалізованого на поверхневих станах на металургійній межі поділу гетеропереходу:

$$V_c = V_{bi} - \frac{Q_{ss}^2}{2q(\epsilon_p N_a + \epsilon_n N_d)}, \quad (2)$$

де  $Q_{ss} = qN_{ss}$  – електричний заряд накопичений на одиниці площі межі поділу гетеропереходу,  $\epsilon_p$  і  $N_a$  – діелектрична проникність і концентрація акцепторів у базовому шарі  $11$  і  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ , відповідно;  $\epsilon_n$  і  $N_d$  – діелектрична проникність і концентрація донорів у матеріалі вікна  $80$  і  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , відповідно [10, 11]. Розраховане значення поверхневої густини електрично-активних станів на основі формули (2) складає  $N_{ss} = 3,2 \cdot 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ .

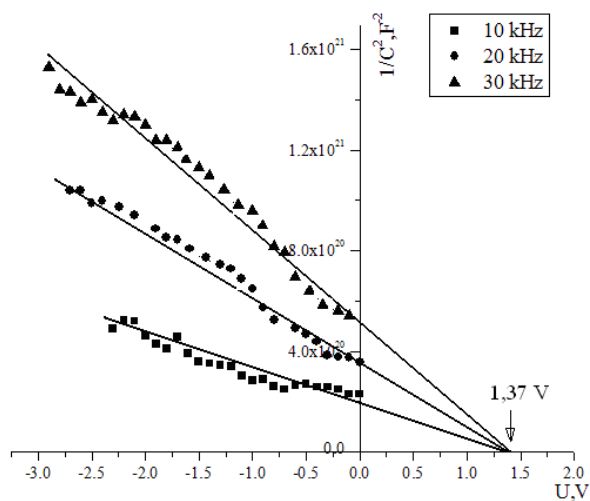


Рис. 4. ВФХ гетеропереходу  $n\text{-TiO}_2/p\text{-GaSe}$  виміряні при 295 К.

Фотоелектричні властивості досліджуваного гетеропереходу представлені його спектральною залежністю дійсної квантової ефективності (рис. 5) розрахованої як відношення кількості носіїв заряду які формують струм короткого замикання до кількості фотонів фіксованої енергії, які падають на поверхню досліджуваної гетероструктури за одиницю часу. Енергетичне положення довгохвильового краю спектру fotocутливості добре узгоджується з шириною забороненої зони селеніду індію. Короткохвильову частину спектру fotocутливості не вдалося проміряти повністю внаслідок обмеження випромінювання галогенової лампи у відповідному частотному діапазоні.

Менші значення квантової ефективності у довгохвильовій області порівняно з її значенням у короткохвильовій області свідчить про відносно малий час життя неосновних носіїв заряду у базовому шарі (GaSe) досліджуваної напівпровідникової гетероструктури. Цей недолік може бути усунутий шляхом подальшого підвищення

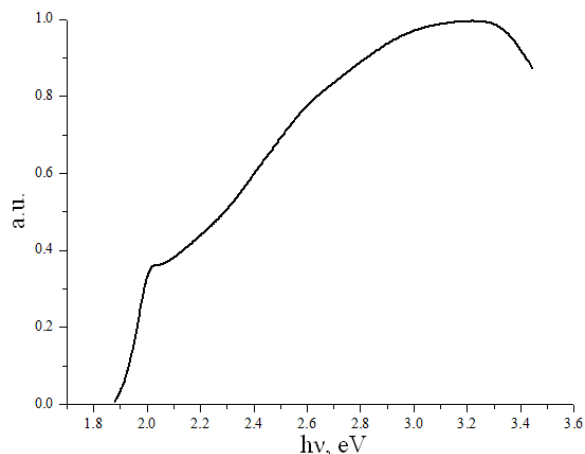


Рис. 5. Спектральний розподіл дійсної квантової ефективності гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe.

чистоти та структурної досконалості монокристалічних зразків селеніду галію.

## Висновок

Створено анізотипну напівпровідникову гетероструктуру n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe шляхом напилення тонкої плівки TiO<sub>2</sub> на свіжо сколоту монокристалічну підкладку селеніду індію методом реактивного магнетронного розпилення розпилення при постійній напрузі.

Встановлено домінуючі механізми струмопереносу через гетероперехід n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe. Багатоступінчатий тунельно-рекомбінаційний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на межі поділу TiO<sub>2</sub>/GaSe та генераційно-рекомбінаційний механізм струмопереносу в області просторового заряду через глибокі енергетичні рівні при прямому зміщенні та тунельний механізм струмопереносу при зворотному зміщенні.

Частотна залежність нахилу вольт-фарадних характеристик свідчить про наявність електрично-активних поверхневих пасток на межі поділу досліджуваного гетеропереходу з різним характеристичним часом перезарядки. Величина напруги відсічки визначена з вольт-фарадних характеристик менша за значення вбудованого потенціалу визначеного з вольт-амперної характеристики при тій самій температурі. Ця обставина добре пояснюється в рамках моделі запропонованої Доннеллі і Мілнсом.

На основі досліджених електричних і фотоелектричних властивостей різкого анізотипного гетеропереходу n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe можна стверджувати про перспективність його застосування в якості радіаційно-стійких діодів з високим потенціальним бар'єром для роботи при підвищених температурах та фотодатчика в спектральному діапазоні від 350 до 600 нм.

- [1] Zh.I. Alferov. Semiconductors 32, 3 (1998).
- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. Semiconductors 38, 937 (2004).
- [3] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanacos, H.S. Ullal. Solar Energy 85, 1580 (2011).
- [4] S.I. Drapak, Z.D. Kovaljuk. FTP 41, 312 (2007).
- [5] A.P. Bahtinov, V.N. Vodop'janov, Z.D. Kovaljuk, V.V. Netjaga, O.S. Litvin. FTP 44, 180 (2010).
- [6] A.P. Odrinskij. FTP 44, 883 (2010).
- [7] S.I. Drapak, S.V. Gavriljuk, Z.D. Kovaljuk, O.S. Litvin. FTP 42, 423 (2008).
- [8] Z.D. Kovaljuk, O.A. Politanskaja, O.N. Sidor, V.T. Masljuk. FTP 42, 1321 (2008).
- [9] Z.D. Kovaljuk, P.G. Litovchinko, O.A. Politanskaja, O.N. Sidor, V.N. Katerinchuk, V.F. Lastovec'kij, O.P. Litovchenko. FTP 41, 570 (2007).
- [10] U. Diebold. Surface Science Reports 43, 53 (2003).
- [11] F.R. Grant. Reviews of Modern Physics 31, 646 (1959).
- [12] T. Soga. Nanonstructured Materials for Solar Energy Conversion (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- [13] O. Lang, Y. Tömm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. Journal of Applied Physics 75, 7814 (1997).
- [14] B.L. Sharma, R.K. Purohit. Poluprovodnikovye geteroperehody (Sovetskoe Radio, Moskva, 1979).
- [15] A.G. Milns, D.L. Feucht. Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions (Academic Press, New York, 1972).

- [16] P.M. Gorley, Z.M. Grushka, V.P. Makhniy, O.G. Grushka, O.A. Chervinsky, P.P. Horley, Yu.V. Vorobiev. Phys. Stat. Sol. C. 5, 3622 (2008).
- [17] J.P. Donnelly, A.G. Milns. IEEE Trans. Electron. Dev. 14, 63 (1967).

V.V. Brus<sup>1</sup>, Z.D. Kovalyk<sup>1</sup>, P.D. Maryanchuk<sup>2</sup>

## **Electrical and Photoelectrical Properties of a Semiconductor Heterostructure N-TiO<sub>2</sub>/P-GaSe**

<sup>1</sup>*Chernivtsi department, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [victorbrus@mail.ru](mailto:victorbrus@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Electronics and energy engineering department, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine*

Electrical and photoelectrical properties of a semiconductor heterostructure n-TiO<sub>2</sub>/p-GaSe prepared by DC reactive magnetron sputtering of a titanium dioxide thin film onto a freshly cleaved GaSe single crystal substrate were investigated. The dominant current transport mechanisms through the heterojunction under investigation at forward and reverse biases were established.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, GaSe, thin film, heterostructure.