

С.І. Драпак, В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк,
В.В. Нетяга, В.Б. Орлецький

Вплив водню на електричні властивості контакту Sn-p-InSe

*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна*

Досліджено вплив інтеркаляції воднем моноселеніду індію на електричні властивості фоточутливих структур на його основі типу метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) та діода Мота (ДМ). Встановлено, що інтеркаляція воднем базового напівпровідника приводить до покращення діодних властивостей МДН-структури, і погіршення – для ДМ. Проведено аналіз механізмів струмопереносу для обох типів структур на основі їх зонних діаграм.

Ключові слова: контакт метал-напівпровідник, інтеркаляція, водень, зонна діаграма.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 15.09.2003.

Актуальність водневої тематики пов'язана з перспективою створення ефективних генераторів водню на основі впровадження протонів водню в кристалічну ґратку базового матеріалу [1].

В даній роботі представлено результати дослідження впливу впровадження водню в кристали InSe р-типу провідності в процесі інтеркаляції [2] на електричні властивості контакту Sn-p-InSe. Причому, в процесі експерименту використовувалися два типи контактів. В першому випадку контакт Sn-p-InSe становив собою тунельну структуру метал-діелектрик-напівпровідник (МДН), де в якості діелектрика використано плівку широкозонного In_2Se_3 γ -модифікації, з $E_g = 2,0$ eV [3] і товщиною $d \sim 150$ Å. Технологія виготовлення та аналіз механізмів струмопереносу таких структур наведено в [4]. Єдиною відмінністю досліджуваних структур від описаних в [4] було використання тильного індієвого контакту, що призводило до того, що вольт-амперна характеристика (ВАХ) такого контакту втрачала діодний характер (рис. 1, залежність 1) і могла бути описана в рамках моделі двох включених назустріч один одному діодів [5]. В другому випадку нанесення напівпрозорих плівок олова втілювалося методом вакуумного напилення на напівпровідникові підкладки при кімнатній температурі, що виключало появу оксидної фази на поверхні p-InSe. При цьому випрямлення в такому контакті (рис. 2, залежність 1) реалізувалося за рахунок утворення на поверхні базового напівпровідника високоомного шару InSe внаслідок дифузії олова [6], тобто контакт Sn-p-InSe становив собою класичний діод Мота (ДМ) [7], що і підтверджувалося практичною незалежністю ємності від прикладеного зміщення [7]. В якості

тильного струмовивідного контакту при створенні таких структур використовувалося срібло. Причому омичність контакту p-InSe-Ag зберігалася в усьому діапазоні досліджуваних густин струмів.

Процес інтеркаляції базового напівпровідника в обох типах структур проводився методом “тягнутого” електричного поля із 0,1 N розчину HCl, при потенціалах, які не досягають потенціалу відновлення водню із даного розчину ($\phi = 0,3$ В відносно хлор срібного (AgCl) електрода). Концентрацію впроваджених протонів визначали за кількістю пройденого електричного заряду через інтеркаляційну комірку, вимірюючи густину струму та час інтеркаляції. З метою запобігання проникнення протонів між напівпровідником та металом (як із сторони бар'єру, так із сторони тильних контактів) робочі поверхні структур покривалися тонким шаром епоксидної смоли.

Одержані ВАХ вихідних структур обох типів та їх водневих інтеркалатів з концентрацією $n_1 = 2,2 \cdot 10^{20}$ і $n_2 = 8,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а також $n_3 = 1,44 \cdot 10^{21}$ і $n_4 = 8,43 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ наведено на рис. 1 та 2. Для обох типів структур пряме зміщення реалізувалося при підключенні плюса зовнішнього джерела живлення до базового напівпровідника. Як видно із цих рисунків, інтеркаляція воднем базового напівпровідника призводить до “покращення” діодних властивостей МДН з тильним індієвим неомічним контактом (рис. 1, залежності 2, 3) та “погіршення” діодних властивостей ДМ (рис. 2, залежності 2, 3). Для пояснення такого діаметрально протилежного результату впливу інтеркаляції воднем базового напівпровідника на електричні властивості досліджуваних структур слід розглянути їх зонні

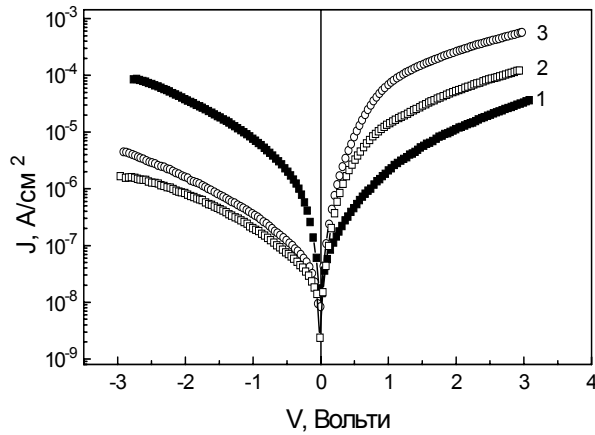


Рис. 1. Вольт-амперна характеристика при $T = 293$ К структури Sn-In₂Se₃-p-InSe-In до (1) та після (2, 3) інтеркаляції воднем базового напівпровідника. Концентрація впровадженого водню становить $n_1 = 2,2 \cdot 10^{20}$ (2) і $n_2 = 8,5 \cdot 10^{20}$ (3) см⁻³.

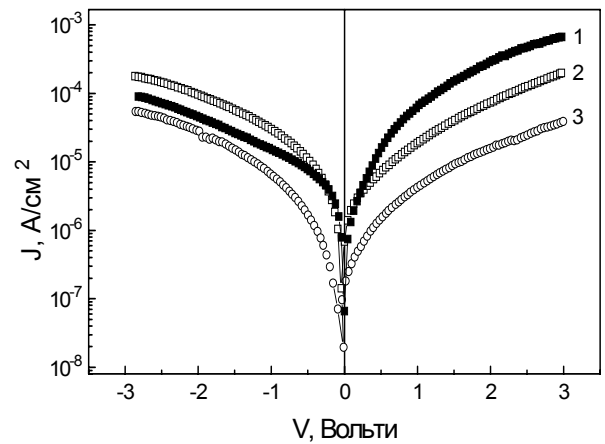


Рис. 2. Вольт-амперна характеристика при $T = 293$ К структури Sn-i-InSe-p-InSe-Ag до (1) та після (2, 3) інтеркаляції воднем базового напівпровідника. Концентрація впровадженого водню становить $n_3 = 1,44 \cdot 10^{21}$ (2) і $n_4 = 8,43 \cdot 10^{21}$ (3) см⁻³.

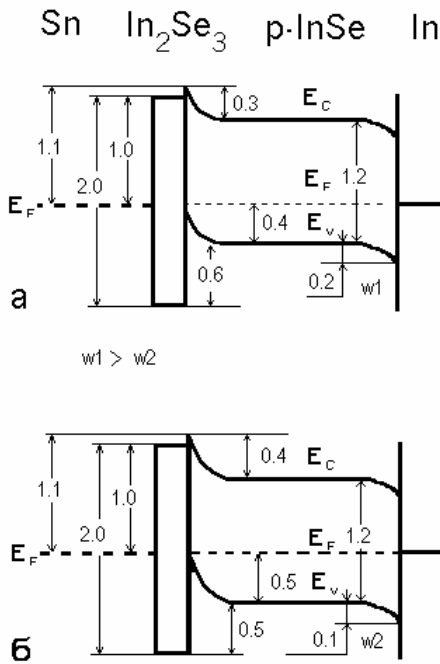


Рис. 3. Зонна діаграма структури Sn-In₂Se₃-p-InSe-In до (а) та після (б) інтеркаляції воднем базового напівпровідника в умовах рівноваги. Всі величини вказані в електронвольтах.

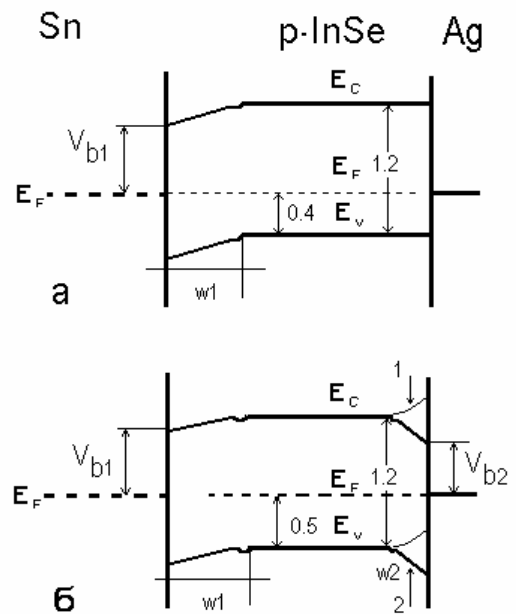


Рис. 4. Зонна діаграма структури Sn-i-InSe-p-InSe-Ag до (а) та після (б) інтеркаляції воднем базового напівпровідника в умовах рівноваги.

діаграми (рис. 3а для першого випадку, та рис. 4а для ДМ). Положення рівня Фермі E_F в базовому p-InSe взято із [8] і обумовлено наявністю в цьому напівпровіднику глибоких донорних рівнів, що містяться на віддалі $\sim 0,6$ eV від дна зони провідності [8]. Розрахунок величини контактної різниці потенціалів для тильного контакту p-InSe-In в МДН структурі проводиться із врахуванням значень робіт виходу контактуючих матеріалів [7,8]. Згідно [4] контакт Sn-In₂Se₃-p-InSe з омичним тильним

контактом становить собою МДН-структуру. Використання In в якості тильного контакту призводить до того, що пряма вітка Sn-In₂Se₃-p-InSe-In є суперпозицією прямої вітки структури Sn-In₂Se₃-p-InSe та оберненої структури p-InSe-In. Обернена – суперпозицією прямої вітки p-InSe-In та прямої Sn-In₂Se₃-p-InSe. В результаті ВАХ повної Sn-In₂Se₃-p-InSe-In структури не володіє діодними властивостями, а є ВАХ нелінійного опору (рис. 1, залежність 1). В процесі інтеркаляції впроваджені

протони деформують кристалічну ґратку InSe, що підтверджується рентгенівськими дослідженнями по уширенню кривих гойдання відбивання 006, одержаних в схемі двокристалного спектрометра. Деформація кристалічної ґратки приводить до росту питомого опору базового напівпровідника, що в загальному випадку означає наближення рівня Фермі до дна зони провідності p-InSe, а також зменшення роботи виходу. І, якщо на електричні властивості МДН-структури Sn-In₂Se₃-p-InSe такі зміни не мають суттєвого впливу, оскільки вони, в основному, визначаються параметрами дефектного шару In₂Se₃, що відіграє роль діелектрика [7], то зближення робіт виходу базового напівпровідника та In призводить до зменшення величини контактної різниці потенціалів між цими матеріалами і як наслідок до наближення тильного контакту до омичності, як це показано на рис. 3б. В результаті цього ВАХ контакту Sn-In₂Se₃-p-InSe-In набуває діодного характеру (рис. 1, залежності 2, 3). Для випадку інтеркаляції p-InSe як базового матеріалу в ДМ (рис. 4а) ситуація не настільки однозначна, оскільки зменшення роботи виходу p-InSe в процесі інтеркаляції протонами H⁺ не впливає на висоту бар'єру V_{b1} структури Sn-i-InSe-p-InSe [7]. В той же час зменшення роботи виходу p-InSe не мало би привести до відхилення від омичності

тильного срібного контакту, як це показано на рис. 4б (зони моноселеніду індію в положенні 1). Тим не менше, ВАХ контакту Sn-i-InSe-p-InSe-Ag втрачає діодний характер (рис. 2, залежності 2, 3). Ситуація стає зрозумілою, якщо врахувати той факт, що інтеркаляція (впровадження домішок шляхом інтеркаляції в шаруватий напівпровідник) найбільш інтенсивно проходить в приповерхневих шарах [9]. Тобто, концентрація дефектів в приповерхневому шарі, прилягаючому до тильного срібного контакту, набагато більша, ніж в об'ємі напівпровідника. Отже, на поверхні p-InSe утворюється шар з більшим питомим опором, який, цілком очевидно, можна розглядати як діод Мота з висотою бар'єру V_{b2} (рис. 2б, зони базового напівпровідника в положенні 2). Таким чином, контакт Sn-i-InSe-p-InSe-i-InSe-Ag уподібнюється двом включеним назустріч один одному діодам Мота, і як результат - втрата ВАХ такої структури діодного характеру в процесі інтеркаляції. Слід відмітити, що аналогічні процеси (інтеркаляція найбільш інтенсивно проходить в приповерхневих шарах) відбуваються і в першій структурі, однак це призводить лише до наближення до омичності тильного контакту p-InSe-In.

- [1] Г. Алефельд, И. Филькль. *Водород в металлах*. Мир, Москва, 430 с. (1981).
- [2] И.Д. Козьмик, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк. Получение и свойства интеркалированных водородом моноселенидов индия и галлия // *Неорганические материалы*, **23**(5), сс. 754-757 (1987).
- [3] С. Julien, М. Eddrief, М. Balkanski, Е. Hattricraniotis, К. Kambas. // *Phys. Stat. Sol.*, **88**(2), pp. 687-695 (1985).
- [4] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Д. Фотий. Зонная диаграмма фоточувствительной структуры Sn-p-InSe. Відправлено в журнал // *Письма в ЖТФ*, подано к печати (2003).
- [5] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. М., 432 с. (1975).
- [6] С. Tatsuyama, S. Ichimura. // *Il Nuovo Cimento*, **38**(123), pp. 352-358 (1977).
- [7] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. Кн.1, Кн.2*, Пер. с англ., Мир, М. 1984.
- [8] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes, A. Chevy. // *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987).
- [9] Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский и др. Физико-химические особенности комбинированного интеркалирования моноселенида индия ионами металлов // *Изв.АН СССР. Сер. Неорган.материалы*, **20**(11), сс. 1922-1924 (1984).

S.I. Drapak, V.M. Kaminsky, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, V.B. Orletsyy

The Influence of Hydrogen on Electrical Properties of Contact Sn-p-InSe

*Chernivtsi Department of Institute of Materials Sciences Problems NAS of Ukraine,
5, Iryna Vilde Str., Chernivtsi, 58001, Ukraine*

The influence of hydrogen intercalation on indium monoselenide is investigated measuring electrical properties of based on it photosensitive structures to metal-insulator-semiconductor (MIS) and Mott diode (MD). It is established that intercalation of the basic semiconductor with hydrogen leads to the improvement of diodic properties of the MIS structures whereas those for the DM structure becomes worse. For the both structures current transport mechanisms are analyzed on the basis of their band diagrams.