

06;07;12

## Гетероконтакт полупроводник—прополис

© С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга

Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение  
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Поступило в Редакцию 31 марта 2003 г.

В окончательной редакции 27 мая 2003 г.

Впервые создан гетероконтакт моноселенид индия  $p$ -типа проводимости—прополис (продукт жизнедеятельности пчел). Исследовано влияние технологических факторов на электрические характеристики гетероконтакта. Показано, что в этом контакте прополис ведет себя аналогично полупроводнику  $p$ -типа проводимости. Обнаружено, что исследуемый гетероконтакт обладает заметной фоточувствительностью в ближней области инфракрасного спектрального диапазона. Обсуждаются перспективы применения фотодетекторов нового поколения.

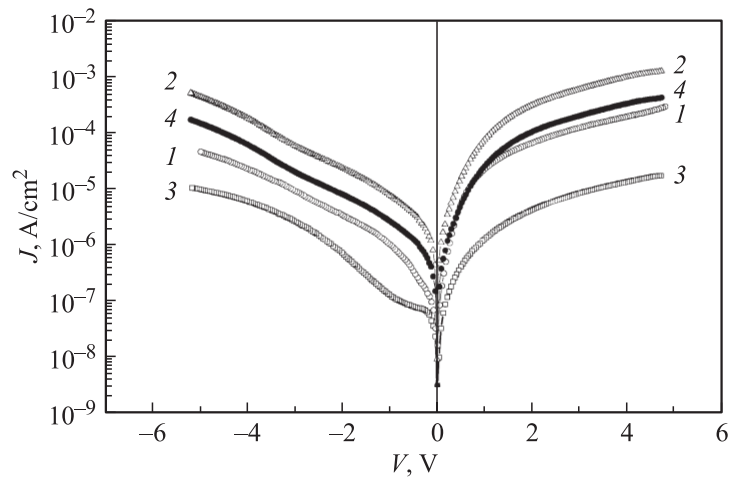
Исследования свойств различных классов гетероконтактов (ГК) непрерывно расширяются, что в конечном итоге приводит к совершенствованию параметров полупроводниковых приборов традиционного назначения, так и к обнаружению новых функциональных зависимостей, инициирующих разработки новых приборов и систем [1].

В ряде недавних работ приводятся результаты исследований физических свойств биологических объектов [2], а также ГК полупроводник/биологический объект [3–5]. При определенном конструктивном решении основные фотоэлектрические параметры таких структур могут быть на уровне или даже значительно превышать аналогичные величины серийно выпускаемых традиционных устройств [5].

В настоящем сообщении приводятся результаты первых исследований гетероконтакта полупроводник—прополис (на примере моноселенида индия  $InSe$   $p$ -типа проводимости). Прополис (пчелиный клей), активно используемый в фармакологии и парфюмерно-косметической промышленности, представляет собой продукт жизнедеятельности медоносных пчел и является чрезвычайно сложной смесью органических веществ, в общих чертах состоящей из смолистых веществ (50–55%),

воска (до 30%), эфирных масел и бальзамов (около 10%). Кроме этого, в прополисе (в дальнейшем для краткости Р) содержатся органические кислоты, антибиотики, ряд витаминов, множество микроэлементов (алюминий, ванадий, железо, кальций, кремний, марганец, стронций), а также ряд природных ферментов (например, каротин) [6]. В литературе содержится большое количество работ, посвященных в основном исследованию химического состава Р, например [7]. При этом каждое новое исследование химического состава приводит к выявлению все новых и новых составляющих элементов этого соединения. Исследование физических свойств Р сводится в основном к определению его удельного веса, температурных интервалов, при которых этот продукт находится в том или ином агрегатном состоянии, и т.п.

В настоящем сообщении приводятся результаты первой попытки использования Р в качестве материала, пригодного для изготовления фоточувствительных устройств. Для изготовления гетероструктур использовались подложки из моноселенида индия  $\text{InSe}:\text{Cd}$   $p$ -типа проводимости с концентрацией носителей заряда  $p \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Выбор данного полупроводника обусловлен целым рядом факторов, среди которых следует выделить следующие: 1) возможность получения путем скола моноселенида индия в воздушной атмосфере пластин с атомарно-зеркальной поверхностью и низким числом поверхностных состояний (меньше чем  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ); 2) способностью создавать на его основе выпрямляющие барьеры в контакте с материалами как с меньшей, так и с большей работой выхода [8]. Для проведения исследований изготавливались два типа структур. 1. На свежесколотые полупроводниковые подложки с предварительно нанесенным с тыльной стороны омическим (серебряным) контактом наносилась капля спиртового раствора Р. Для получения равномерной по толщине пленки полупроводниковая подложка помещалась на центрифугу. Для токовывода со стороны Р также использовалось серебро. Толщина полученных таким образом пленок прополиса колебалась в пределах  $10 \div 30 \mu\text{m}$ , а их удельная проводимость составляла  $\cong 10^{-6} \div 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . В дальнейшем для краткости структуры, изготовленные таким способом, обозначим как пленочный вариант (ПВ). 2. Второй тип структур представлял собой контакт полупроводника и спиртового раствора Р в жидком состоянии (для краткости — СРР). Для изготовления раствора Р использовался 96%-ный этиловый спирт. Устройство такого типа структур было практически идентичным разработанному и используемому в контактах



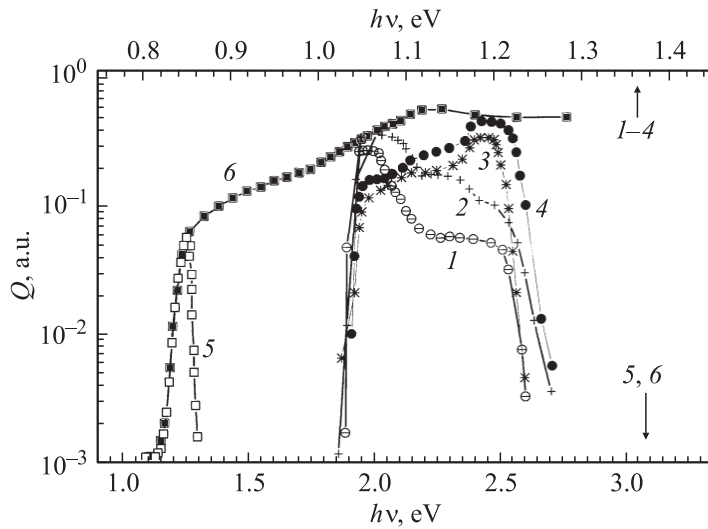
**Рис. 1.** Стационарные вольт-амперные характеристики гетероконтакта  $p$ -InSe/прополис: 1 — пленочный вариант, 2 — спиртовой раствор прополиса, а также контакта  $p$ -InSe с 96%- (3) и 70%-ным (4) этиловым спиртом при  $T = 290$  К. Пропускное направление отвечает отрицательной (1) и положительной полярности внешнего смещения на прополисе (2–4).

полупроводник–белок [4]. При этом толщина слоя спиртового раствора  $P$  колебалась в пределах 1–1.5 мм, а удельная проводимость раствора составляла  $\cong 10^{-3} \div 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Измеренные стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) обоих типов ГК  $P$ - $p$ -InSe проявляют четкий эффект выпрямления (рис. 1, зависимости 1, 2): при напряжениях смещения  $|V| = 1.5 \div 2$  В прямой ток превышает обратный не менее чем в  $10^2$  для СРР, и не менее чем в  $10^3$  для ПВ. При этом пропускное направление ВАХ соответствует подключению плюса внешнего источника тока к  $p$ -InSe для СРР и к  $P$  для ПВ. Принимая во внимание увеличение удельного сопротивления  $P$  в ПВ по сравнению с СРР этот факт может свидетельствовать о том, что биологический объект в контакте с полупроводником ведет себя аналогично материалу  $p$ -типу проводимости. Для сравнения на рис. 1 (зависимость 3) представлена стационарная ВАХ контакта  $p$ -InSe/94%-ный этиловый спирт. Отметим, что обратная ветвь

ВАХ такого контакта характерна для структур металл-диэлектрик-полупроводник [12]. В этом случае возрастание плотности тока в области обратных смещений  $|V| \approx 1.5 \div 2 \text{ V}$  может быть связано с резонансным тунелированием через область пространственного заряда (ОПЗ) и диэлектрик [9]. При использовании в качестве контактирующего материала 70%-ного этилового спирта плотность тока как в прямом, так и обратном направлениях по сравнению с ГК  $p\text{-InSe}/94\%$ -ный этиловый спирт возрастает (рис. 1, зависимость 4), что свидетельствует об увеличении проводимости жидкой фазы. В этом случае роль высокоомной прослойки играют молекулы спирта, образующие с электрохимической точки зрения слой Гельмгольца [10]. Причем возрастание плотности тока для контакта  $p\text{-InSe}/70\%$ -ный этиловый спирт в области обратных смещений  $|V| \approx 1.5 \div 2 \text{ V}$  значительно уменьшается, что ассоциируется с уменьшением толщины диэлектрической прослойки на границе раздела между контактирующими фазами [9]. К аналогичным результатам (увеличение плотности тока в обоих направлениях) приводит также использование в качестве контактирующего материала спиртового раствора Р. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) обоих типов ГК полупроводник-Р линейны в координатах  $C^2 = f(V)$  при обратных смещениях до  $2 \text{ V}$ , что характерно для резких гетеропереходов и может свидетельствовать о резкой границе сопряжения контактирующих фаз. Кроме этого, зависимость емкости от напряжения зависит от частоты  $\omega$ , на которой проводились измерения и представляет собой ряд параллельных прямых, что характерно для структур с большим последовательным сопротивлением [11]. В этом случае величина контактной разности потенциалов  $V_{bi}$  определялась аппроксимацией значений  $V_0(\omega)$  к нулевой частоте [11] и составляла  $1.24$  и  $1.52 \text{ eV}$  для СРР и ПВ соответственно. Причем эти значения находились в хорошем согласии с величинами высот барьеров, определенных путем аппроксимации линейных участков прямых ветвей ВАХ к оси напряжений ( $1.2$  и  $1.48 \text{ eV}$  для СРР и ПВ соответственно). В процессе исследований (6 месяцев) электрические характеристики ГК  $P\text{-}p\text{-InSe}$  практически не изменялись и хорошо воспроизводились, что свидетельствует в пользу отсутствия необратимых процессов как на границе раздела полупроводник-Р, так и в самом Р.

При освещении структур  $P\text{-}p\text{-InSe}$  возникает фотоэдс, причем Р заряжается отрицательно для СРР и положительно для ПВ, что коррелирует с направлением пропускания ВАХ соответствующих ГК.

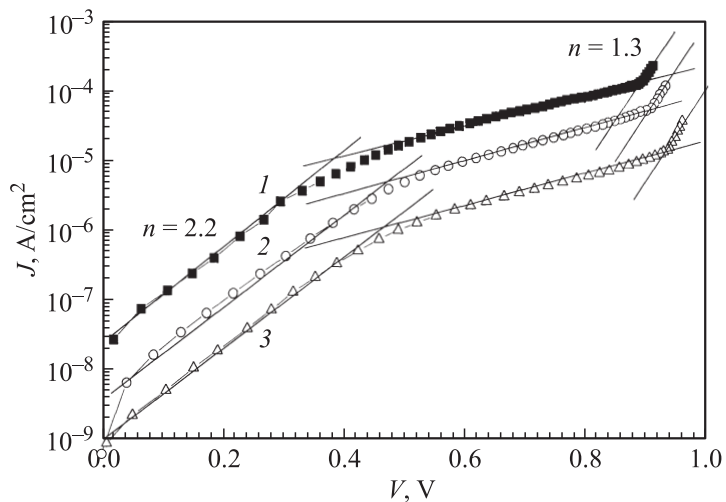


**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероконтакта  $p$ -InSe/прополис (1–4: 1, 2 — пленочный вариант; 3, 4 — спиртовой раствор), а также контакта  $p$ -InSe/этиловый спирт (5, 6) при освещении структур со стороны полупроводника (1, 3, 5) и контактирующей фазы (2, 4, 6).  $T = 290$  К.

Максимальные значения напряжения холостого хода  $U_{oc}$  достигались при освещении структур со стороны P и при мощности падающего светового потока  $100 \text{ mW/cm}^2$  составляли  $\sim 0.45$  и  $0.24 \text{ V}$  для ПВ и СРР соответственно (для контакта  $p$ -InSe/этиловый спирт значения  $U_{oc}$  были значительно меньшими при аналогичных условиях эксперимента). Для определения относительной квантовой эффективности структур  $Q(h\nu)$  фотонапряжение измерялось на линейном участке люкс-вольтовой характеристики и полученные значения нормировались на число падающих фотонов. Типичные спектральные зависимости  $Q(h\nu)$  при 300 ГК, приготовленных различными способами, в обеих геометриях освещения представлены на рис. 2 (зависимости 1–4). Для сравнения приводятся также зависимости  $Q(h\nu)$  ГК  $p$ -InSe–этиловый спирт (зависимости 5, 6). В последнем случае качественный вид  $Q(h\nu)$  аналогичен спектрам фоточувствительности ГК полупроводник/дистиллированная вода [10] или

полупроводник/белок [4] и может быть интерпретирован аналогичным образом. При использовании Р (как СРР, так и ПВ) вместо этилового спирта фоточувствительность ГК смещается в длинноволновую область спектрального диапазона (рис. 2, зависимости 1–4). Характерной особенностью фоточувствительности таких ГК является сдвиг максимума  $Q(h\nu)$  в длинноволновую для ПВ и в коротковолновую область спектрального диапазона для СРР. Это может быть обусловлено целым рядом причин. Во-первых, такой характер фоточувствительности может быть связан с имеющимся соотношением в электрических параметрах контактирующих фаз, в результате чего активная область в исследуемых ГК локализуется в их более высокоомной компоненте (в моноселениде индия для СРР и в Р для ПВ). Во-вторых, такой вид  $Q(h\nu)$  характерен для неидеальных структур с большим числом поверхностных состояний на границе раздела [12]. В-третьих,  $Q(h\nu)$  могут находиться в корреляции со спектральной зависимостью коэффициентов оптического пропускания контактирующих материалов, как это имело место в [3]. Последнее предположение противоречит экспериментальным данным (результаты оптических исследований Р готовятся к публикации).

Наиболее интересен случай ПВ ГК Р-р-InSe, когда большая часть напряжения падает на Р. Прямые ветви ВАХ такого ГК с учетом последовательного дифференциального сопротивления при  $T = 290$  К (рис. 3, зависимость 1) имеют три участка: в области низких смещений  $J \sim \exp(eV/nkT)$ , где  $n$  близко к 2; при  $V \approx 4 \div 9$  В  $J \sim \exp(\alpha V + \beta T)$ , где  $\alpha$ - и  $\beta$ -параметры, не зависящие от напряжения и температуры; при  $V > 8.7 \div 9$  В  $J \sim \exp(eV/nkT)$ , где  $n$  близко к 1. Подобные прямые ветви ВАХ наблюдались для гетеропереходов ZnTe–ZnSe, для которых прямой ток являлся суперпозицией рекомбинационного в ОПЗ  $J_{gr}$ , туннельного  $J_t$  и надбарьерного  $J_d$  [13]. Однако в нашем случае при изменении температуры (рис. 3, зависимости 2 и 3)  $J = f(V)$  на всех участках сдвигается параллельно, что свидетельствует о присутствии туннельных токов при всех значениях прямого смещения. Такое поведение ВАХ может быть обусловлено либо наличием диэлектрического зазора на границе раздела контактирующих фаз [10], либо влиянием обратно смещенного диода, реализуемого в упрощенном варианте, между слоями Гельмгольца и Гюи–Чепмена в Р (или же между слоем адсорбента и слоем Гельмгольца). Последнее предположение более правдоподобно, поскольку позволяет объяснить значительную разницу



**Рис. 3.** Прямые ветви ВАХ пленочного варианта гетероконтакта  $p$ -InSe/прополис при различных температурах К: 1 — 290, 2 — 268, 3 — 238.

между величинами контактной разности потенциалов, определенной из ВФХ, и фотоэдс.

Несмотря на то что механизм фоточувствительности ГК  $P$ - $p$ -InSE пока что до конца не ясен, уже сейчас можно сделать ряд выводов:

1. результаты первых исследований ГК  $P$ - $p$ -InSe позволяют расширить диапазон материалов, используемых для изготовления фотодетекторов для ближней инфракрасной (ИК) области спектрального диапазона;
2. в ГК  $P$ - $p$ -InSe ведет себя как полупроводник  $p$ -типа проводимости;
3. определение вещества (или группы веществ), „отвечающего“ за чувствительность  $P$ - $p$ -InSe в ИК области спектрального диапазона, и увеличение его (их) концентрации в  $P$  может привести к созданию фотоприемников с конкурентоспособными фотоэлектрическими характеристиками, как это было сделано в [5]. Кроме этого, интерес представляют и исследования ГК  $P$  с другими материалами, в том числе и с биологическими объектами (включая и зеленый лист), так как этот продукт предотвращает живую материю от распада на протяжении нескольких лет [6].

## Список литературы

- [1] Алфёров ЖИ // ФТП. 1998. Т. 32. В. 1. С. 3–18.
- [2] Грищук В.П., Давиденко С.А., Жолнер И.Д., Вербицкий А.В., Курик М.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 21. С. 36–41.
- [3] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 2. С. 1–4.
- [4] Рудь Ю.В., Рудь В.Ю., Боднарь И.В., Шаталова В.В., Ильчук Г.А. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 10. С. 1201–1204.
- [5] Rinaldi R., Branca E., Cingolani R., Masiero S., Spada G.P., Gollarelli G. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 22. P. 3541–3543.
- [6] Донцов В.В., Донцов В.И. Лекарственные растения и продукты пчеловодства. Нижний Новгород: Флокс, 1992.
- [7] Takaisi-Kikuni N.G. // Planta Med. 1994. V. 60. N 3. P. 222–228.
- [8] Martine-Pastor J., Segura A., Valdes J.L., Chevy A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 21. N 2. P. 1477–1483.
- [9] Карева Г.Г., Викслер М.И., Грехов И.В., Шулкин А.Ф. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 8. С. 953–958.
- [10] Гуревич Ю.В., Плесков Ф.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983.
- [11] Лебедев А.А., Лебедев А.А., Давыдов Д.В. // ФТП. 2000. Т. 34. В. 1. С. 113–116.
- [12] Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М., 1975. 432 с.
- [13] Баранюк В.Е., Махний В.П. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 9. С. 1074–1076.