

06;07;12

## Гетероконтакт в системе полупроводник—мумие

© С.И. Драпак, В.В. Нетяга, Ю.И. Прилуцкий,  
М.О. Воробец, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение, Черновцы  
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua  
Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

Поступило в Редакцию 29 апреля 2005 г.

Расширен диапазон материалов, которые могут использоваться в фоточувствительных структурах за счет привлечения органического вещества биологической природы — мумие. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики структуры  $n$ -InSe—мумие. Показано, что особенности спектрального распределения относительной квантовой эффективности исследуемой гетероструктуры находятся в корреляции со спектрами оптического поглощения пленок мумие, полученных из спиртового раствора.

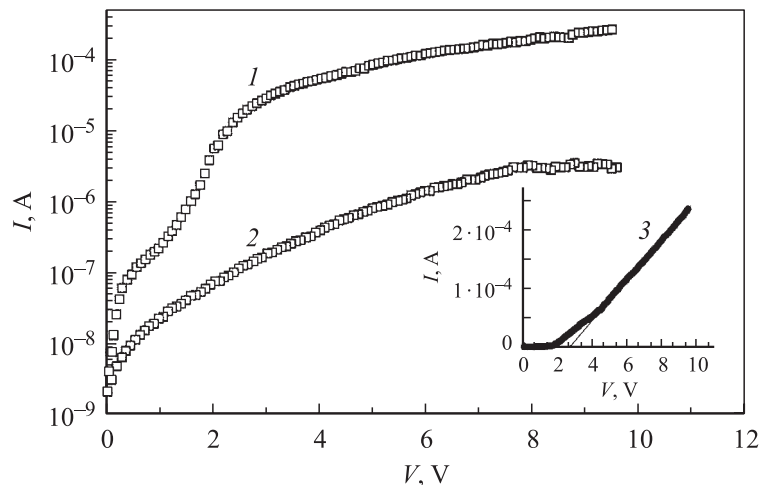
Создание новых типов гетеропереходов на основе неорганических полупроводников и веществ различной природы является одним из актуальных направлений современной оптоэлектроники [1]. Недавно была обнаружена принципиальная возможность создания фоточувствительных гибридных структур, представляющих собой непосредственный гетероконтакт между неорганическим полупроводником и рядом веществ биологического происхождения [2–5]. В данной работе сообщается о первом наблюдении фотовольтаического эффекта, который возникает при контакте полупроводника (на примере InSe) с биологически активным веществом естественного происхождения — мумие.

Мумие (М), издавна известное своими целебными свойствами [6], представляет собой сложное по химической структуре вещество, которое образуется в трещинах скал, пустотах, нишах в виде пленок, корок и наростов смолоподобных масс с примесью песка и щебня. Очищенное от примесей и экстрагированное М — однородная масса эластичной консистенции, в состав которого входят как органические, так и неорганические компоненты. В М содержится 30 микроэлементов,

10 различных окисей металлов, а также комплекс органических и минеральных веществ.

Исследования электрических и фотоэлектрических свойств проводились на структурах, которые создавались нанесением пленок М из спиртового раствора на поверхность сколотых пластин слоистого полупроводника InSe по методике, описанной в [7]. В качестве исходного материала использовалось мумие очищенное, выпускаемое ТОВ „Биовит“ (г. Бишкек, Республика Кыргызия; ТУ 9358-003-22588590-2001) в качестве пищевой добавки. Монокристаллы селенида индия были электрически однородными с концентрацией свободных электронов  $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  и подвижностью основных носителей заряда перпендикулярно оси симметрии  $c \mu_{\perp} \approx 700 \div 800 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Толщина пленок М (плотность  $\sim 80 \text{ mg/cm}^3$ ) на поверхности полупроводниковой подложки находилась в пределах  $15 \div 30 \mu\text{m}$ , а их удельная проводимость  $\sigma$  составляла  $10^{-7} \div 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . В качестве токовыводящих контактов со стороны полупроводника использовался In, а со стороны пленок органического вещества — Ag.

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что структуры  $n\text{-InSe-M}$  обладают четким выпрямляющим свойством: при напряжениях смещения  $|V| = 2.5 \div 3 \text{ V}$  прямой ток превышает обратный не менее, чем в  $\sim 10^2$  раз. При этом направление пропускания соответствовало отрицательной полярности внешнего источника тока на полупроводнике. Типичная ВАХ одной из таких структур представлена на рис. 1, а (кривые 1, 2). Начальные участки прямых ветвей ВАХ исследуемых структур  $n\text{-InSe-M}$  при напряжении  $V \leq 2.2 \div 2.5 \text{ V}$  (рис. 1, кривая 1) с учетом последовательного дифференциального сопротивления при  $T = 287 \text{ K}$  имеют три участка: в области низких смещений ( $V \leq 0.2 \text{ V}$ )  $I = I_{01} \exp(eV/nkT)$ , где диодный коэффициент  $n = 2$ ; при  $0.2 \leq V \leq 1.2 \div 1.4 \text{ V}$   $I = I_{02} \exp(\alpha V + \beta T)$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры, не зависящие от напряжения и температуры, и при  $1.2 \div 1.4 \leq V \leq 2.2 \div 2.5 \text{ V}$   $I = I_{03} \exp(eV/nkT)$ , где  $n \cong 1$ . Подобная зависимость тока от напряжения характерна для гетеропереходов, соответствующих модели Андерсона, на основе неорганических полупроводников, для которых в общем случае прямой ток являлся суммой рекомбинационного в области пространственного заряда (ОПЗ)  $I_{gr}$ , туннельного  $I_t$  и надбарьерного  $I_d$  [8]. Однако в нашем случае при изменении температуры в диапазоне  $T = 220\text{--}303 \text{ K}$  зависимость  $I = f(V)$  сдвигается параллельно.  $I_0$  на всех трех участках в области прямых смещений до  $V \approx 2.2 \div 2.5 \text{ V}$  меняется с температурой по



**Рис. 1.** Прямая (1,3) и обратная (2) ветви стационарной вольт-амперной характеристики структуры  $n\text{-InSe-M}$ . Площадь пленки М на поверхности полупроводника  $S_M = 0.45 \text{ cm}^2$ , металлического контакта со стороны органического вещества  $S_{Ag} = 0.08 \text{ cm}^2$ .  $T = 287 \text{ K}$ .

закону  $I_0 \sim \exp(E_a/kT)$ , а значение энергии активации для различных образцов колебалось в пределах  $E_a = 0.32 \div 0.34 \text{ eV}$ . С другой стороны, начальные участки прямых ветвей ВАХ структуры  $n\text{-InSe-M}$  сходны с зависимостью  $I = f(E)$  для газов [9], где  $E$  — напряженность электрического поля. Согласно [10], органические вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами, больше напоминают молекулярный газ, чем твердые тела. Это обстоятельство может свидетельствовать о том, что начальные участки прямых ветвей ВАХ в нашем случае отображают процесс токопрохождения в ОПЗ, полностью смещенной в органическое вещество. Из рис. 1 (кривая 3), видно, что для структур  $n\text{-InSe-M}$  прямой ток при  $V > 4 \text{ V}$  линейно зависит от напряжения

$$I = (V - V_0)/R_0, \quad (1)$$

где напряжение отсечки  $V_0 \cong 2.5 \text{ V}$ , а остаточное сопротивление  $R_0 \sim 10^4 \Omega$  при  $T = 287 \text{ K}$ . В области небольших обратных смещений ( $|V| < 0.3 \div 0.5 \text{ V}$ ) ВАХ исследуемых структур изменялась от образца

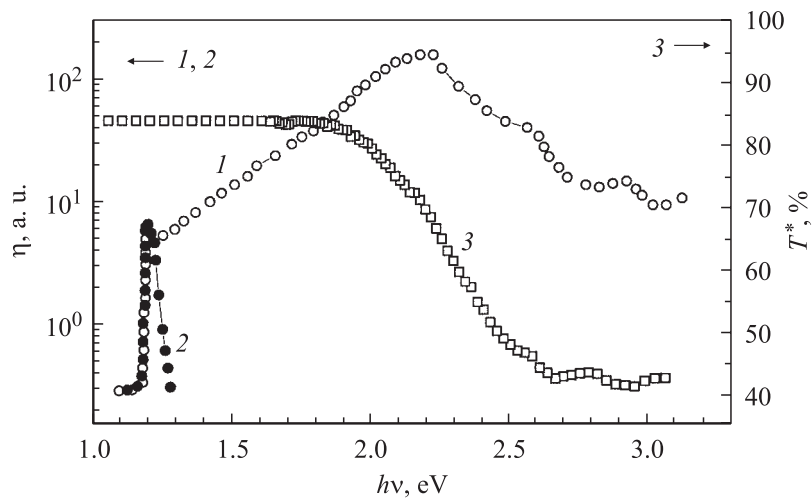
к образцу, что позволяет сделать предположение о том, что в этом диапазоне смещений доминирующая роль принадлежит токам утечки. При увеличении обратного смещения ВАХ описывается выражением

$$I \sim (\varphi_0 - eV)^{1/2}, \quad (2)$$

что характерно для генерационно-рекомбинационных процессов в ОПЗ [8]. Причем с увеличением температуры диапазон напряжений, при которых выполняется (2), увеличивается. Так, например, при  $T = 243$  К ВАХ структур  $n\text{-InSe-M}$  описывается уравнением (2) в диапазоне  $|V| \approx 0.5 \div 3$ , а при  $T = 303$  К — в диапазоне  $0.5 \div 12$  В. При увеличении смещения обратный ток подчиняется степенной зависимости  $I \sim V^2$ , что характерно как для туннелирования, так и для токов, ограниченных пространственным зарядом [11].

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) системы  $n\text{-InSe-M}$ , измеренные в диапазоне частот  $\omega = 10 \div 30$  kHz, зависели от частоты измерения, что характерно для структур на основе неорганических полупроводников с большим остаточным сопротивлением [12], и были близки к линейным в координатах  $C^{-2}-V$  в диапазоне обратных смещений  $0 \div 3$  В. Однако определение величины барьерного потенциала по методике [12] (аппроксимация значений напряжений отсечек  $V_b$ , полученных при различных частотах, зависимостью  $V_b(\omega) - \omega^2$  к  $\omega = 0$ ) давало неоднозначный результат. В то же время значение напряжения отсечек  $C-V$  зависимостей, измеренных при  $\omega = 10 \div 30$  kHz и перестроенных в координатах  $C^{-3}-V$ , давало одну и ту же величину  $V_b = 2.63$  В, которая находилась в хорошем согласии с  $V_0$ , определенной из ВАХ. Поскольку растворы М можно рассматривать как суспензию или эмульсию [13], вполне вероятно, что типичная для плавных  $p-n$ -переходов линейная зависимость  $C^{-3} = f(V)$  является следствием организации структуры пленок органического вещества на поверхности полупроводника в процессе испарения растворителя. Увеличение частоты тестирующего сигнала до  $\omega = 0.5 \div 1$  MHz приводит не к уменьшению  $C$  структуры  $n\text{-InSe-M}$  (как это имеет место при увеличении  $\omega$  до 30 kHz), а к ее увеличению, что свидетельствует о дисперсии диэлектрических коэффициентов пленок М в этом диапазоне частот.

При освещении полученных структур естественным излучением обнаружен фотовольтаический эффект, при котором на полупроводниковой подложке возникает отрицательное фотонапряжение, что коррелирует с направлением пропускания ВАХ гетероструктур  $n\text{-InSe-M}$ .



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$  гетероструктуры  $n\text{-InSe-M}$  ( $1$  — освещение со стороны пленок органического вещества,  $2$  — со стороны полупроводника) и коэффициента оптического пропускания  $T^*$  пленок  $M$  толщиной  $d = 70 \mu\text{m}$ .  $T = 287 \text{K}$ .

Причем знак фотонапряжения не изменяется при изменении длины волны и локализации светового зонда на поверхности исследуемых структур, а величина фототока преобладает при освещении структур со стороны пленки  $M$ .

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$ , определенной как отношение фототока к числу падающих фотонов, гетероструктуры  $n\text{-InSe-M}$  при освещении ее со стороны пленок органического вещества, приведена на рис. 2 (кривая  $1$ ). Эта зависимость имеет характерный для полупроводниковых гетеропереходов вид. Крутизна длинноволнового экспоненциального края fotocувствительности в полученных структурах  $s = \delta(\ln \eta) / \delta(h\nu) \approx 80 \text{eV}^{-1}$  соответствует прямым оптическим переходам в полупроводнике, а энергетическое положение излома при энергии фотонов  $h\nu = 1.2 \text{eV}$  согласуется со значением ширины запрещенной зоны  $\text{InSe}$ . При этом в спектре  $\eta$  в области края фундаментального

поглощения полупроводниковой подложки присутствует узкий пик, характерный для фотопроводимости слоистых полупроводников  $A^3B^6$  и обычно приписывается экситонным эффектам. Рост fotocувствительности при увеличении энергии фотонов  $h\nu \approx 2.3$  eV вызван увеличением коэффициента поглощения света в селениде индия, что приводит к улучшению собирания и разделения генерированных фотоносителей на барьере ГК. Уменьшение fotocувствительности системы  $n\text{-InSe-M}$ , которое проявляется при  $h\nu > 2.3$  eV, а также непродолжительные участки ее увеличения при  $h\nu \approx 2.6, 2.9$  и  $3.2$  eV находятся в качественном соответствии со спектральной зависимостью коэффициента оптического пропускания пленок органического вещества (рис. 2, кривая 3). По этой причине коротковолновый спад  $\eta(h\nu)$  может быть связан с поглощением излучения в широкозонной компоненте структуры, через которую излучение поступает в активную область гетероструктуры. При освещении таких структур со стороны полупроводниковой подложки эффективность фотопреобразования существенно падает и имеет узкоселективный характер с максимумом вблизи ширины запрещенной зоны InSe (рис. 2, кривая 2). Это объясняется резким ростом оптического поглощения в полупроводниковой пластине при наступлении прямых межзонных переходов и удалением слоя фотогенерированных носителей от активной области структуры на расстояние, которое превышает длину диффузионного смещения фотодырок в InSe.

Таким образом, контакт полупроводника с мумие, как и в случае других веществ биологической природы [2–5], обнаруживает фотovoltaический эффект, который может использоваться при разработке широкополосных фотосенсоров оптического излучения.

## Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 1. С. 3–18.
- [2] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 2. С. 129–132.
- [3] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 2. С. 114–117.
- [4] Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 6. С. 73–78.
- [5] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Фотий В.Д., Ковалюк З.Д. // Прикладная физика. 2004. Т. 11. В. 2. С. 73–76.
- [6] Абу Али Ибн Сина (Авиценна). Канон врачебной науки: В 2 т. Ташкент: Фан, 1982. Т. 2. 832 с.
- [7] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 20. С. 69–76.

- [8] Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 230 с.
- [9] Богородицкий Н.П., Волокобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М. Теория диэлектриков. М.–Л.: Энергия, 1965. 344 с.
- [10] Силиныи Э.А., Тауре Л.Ф. Органические полупроводники. М.: Знание, 1980. 64 с.
- [11] Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. N. Y.: Willey-Intersci., 1981. 456 p.
- [12] Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А., Калинина Е.В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 5. С. 550–553.
- [13] Киселева Т.Л., Фролова Л.Н., Баратова Л.А., Галина С.И. // Медико-фармацевтический вестник. 1996. В. 6. С. 38–43.