

# Собственный окисел, возникающий на поверхности скола селенида галлия в результате длительного хранения

© С.И. Драпак<sup>†</sup>, С.В. Гаврилюк, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин\*

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

\* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 24 июля 2007 г. Принята к печати 4 сентября 2007 г.)

Исследована кристаллическая структура и морфология поверхности собственного окисла, возникающего на поверхности скола (0001) нелегированных и легированных Cd или Dy монокристаллов слоистого GaSe в результате длительного хранения в воздушной атмосфере. Проанализированы причины, которые приводят к различию внешнего вида окисных пленок на поверхности нелегированных (матовая поверхность) и легированных образцов (прозрачные пленки). Представлены результаты исследования электрических свойств систем (селенид галлия)–(собственный окисел). Показано, что для пленок собственного окисла на поверхности GaSe характерна токовая неустойчивость с *N*-образной вольт-амперной характеристикой. Рассмотрено влияние относительной влажности воздуха на емкость и удельное поверхностное сопротивление собственного окисла. Обращено внимание на низкие значения эффективной диэлектрической постоянной собственного окисла.

PACS: 68.35.Ct, 73.40.Kp, 73.40.Cg, 73.40.Qv, 81.65.Mq

## 1. Введение

Селенид галлия принадлежит к широкому классу слоистых полупроводников и является перспективным материалом для использования в различного типа оптоэлектронных устройствах (см., например, [1–4]). Возрастание интереса к исследованиям GaSe в последнее время связано и с его перспективностью для изготовления различного типа наночастиц (включая нанотрубки [5,6]), а также для использования в планарных нанотехнологиях [7–9]. Поэтому исследование различных аспектов, связанных с процессами „старения“ моноселенида галлия, является актуальной задачей.

Анизотропия химических связей внутри и между слоями GaSe позволяет путем скола получать атомарно-гладкую поверхность с низкой плотностью поверхностных состояний ( $\lesssim 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [10]). Считается, что поверхность слоистых соединений  $A^{III}B^{VI}$ , полученная путем скола, является совершенной не только в геометрическом смысле, но и в смысле инертности к сорбции сторонних атомов из атмосферы [11]. С другой стороны, работа выхода носителей заряда с поверхности скола GaSe зависит от времени выдержки на воздухе (на протяжении характеристического времени 5–6 мин после скола работа выхода уменьшается на  $\sim 0.35 \text{ эВ}$ ) [12]. Известно, что изменение работы выхода связано или с сорбцией атомов кислорода из воздушной атмосферы, или с процессом формирования слоя окисла на поверхности полупроводника [13]. Кроме этого, несмотря на то что, согласно [14–16], даже термическое воздействие в воздушной атмосфере при температурах  $T \lesssim 400^\circ\text{C}$  не приводит к фазовым превращениям на поверхности

GaSe, электрические характеристики фоточувствительных гетероструктур на основе селенида галлия, изготовленных методами, исключающими взаимную диффузию контактирующих материалов, в ряде случаев не могут быть интерпретированы без учета тонкого диэлектрического зазора (слоя собственного окисла) на границе раздела (см., например, [17]). Действительно, обнаружено, что в процессе длительного хранения в нормальных условиях поверхность скола GaSe претерпевает видимые изменения: уже через 2–2.5 года на поверхности легированных образцов (например, легированных Cd или Dy) появляются тонкие прозрачные пленки собственного окисла (Ox). Спектры отражения таких пленок содержат интерференционные максимумы и минимумы в видимой области спектрального диапазона. Визуально наблюдаемые изменения на поверхности скола нелегированных образцов GaSe происходят несколько позже: приблизительно через 3.5–4 года наблюдается появление окисла, имеющего вид матового (белого цвета) налета.

В данной работе представлены результаты рентгеноструктурного анализа, морфологии поверхности и электрических свойств пленок окисла, возникающих на поверхности скола GaSe в результате длительного хранения. Исследовано также влияние относительной влажности воздуха на электрические свойства этого окисла.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовались нелегированные и легированные Dy или Cd образцы моноселенида галлия. Концентрация легирующей примеси не превышала 0.05%. Удельное сопротивление нелегированного GaSe достаточно велико и при  $T = 300 \text{ K}$  име-

<sup>†</sup> E-mail: drapak@unicom.cv.ua  
Fax: (03722) 36018

ет величину  $\sim (10^3 - 10^4)$  Ом·см (концентрация дырок  $p \sim 10^{14}$  см $^{-3}$ ). Поэтому для создания различного типа оптоэлектронных устройств используют GaSe, легированный Cd или Dy [1,2,4,17]. Легирование селенида галлия кадмием позволяет увеличить концентрацию основных носителей заряда до  $p \sim 10^{15}$  см $^{-3}$ , а легирование диспрозием — до  $p \sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . Согласно рентгеновским исследованиям, все монокристаллы имели структуру  $\epsilon$ -политипа, пространственная группа  $D_{3h}^1$ . Сколотые в воздушной атмосфере образцы (в виде плоскопараллельных пластин различной формы толщиной 1–10 мм) хранились в нормальных условиях (комнатная температура, относительная влажность воздуха  $58 \pm 10\%$ ) на протяжении не менее 5 лет.

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в излучении  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $10 < 2\theta < 65^\circ$ . Идентификация дифракционных линий, соответствующих компонентам окисла, возникающего на поверхности скола GaSe в результате процессов „старения“, проводилась по таблицам JCPDS (JCPDS Database) [18] путем сравнения их положения с таковым для дифракционных линий Ga, Se, а также соединений  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , GaO,  $\text{Ga}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ , SeO,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{SeO}_4$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$  и др.

Морфология поверхности пленок окисла изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments).

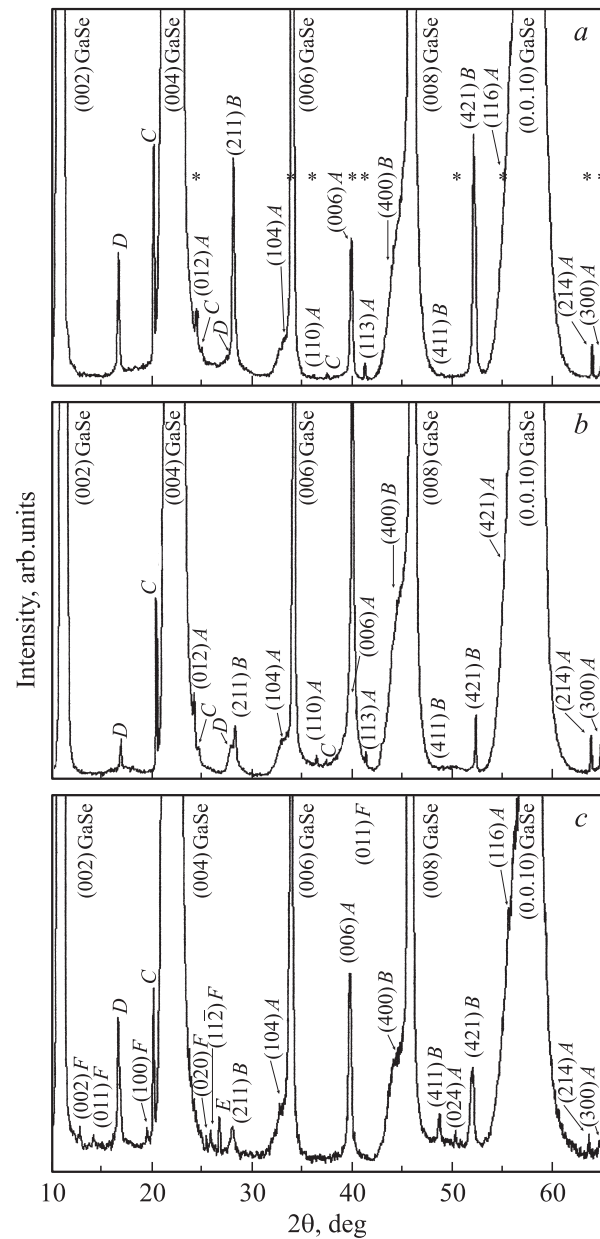
Толщина пленок собственного окисла оценивалась при помощи лазерного эллисометра ЛЭМ-2.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетеросистем Ох–GaSe измерялись по общепринятой методике. В качестве токовыводящих контактов со стороны полупроводниковой подложки использовался In, а со стороны Ох — In или  $p^+$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $p = 1.6 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ; ширина запрещенной зоны  $E_g = 0.17$  эВ [19] при  $T = 300$  К). Непосредственно перед нанесением металлического контакта со стороны, противоположной слою исследуемого окисла, подложка GaSe скалывалась. Вольт-фарадные характеристики, частотные зависимости емкости  $C$  и емкостного сопротивления  $R_C$  (в диапазоне частот  $f = 100$  Гц–35 МГц) структур In–Ох–GaSe регистрировались при помощи измерителя добротности E4-7 при комнатной температуре. Методика исследования изменений электрических свойств подзатворного слоя диэлектрика и удельного поверхностного сопротивления диэлектриков при изменении относительной влажности воздуха RH детально изложена в [20,21].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

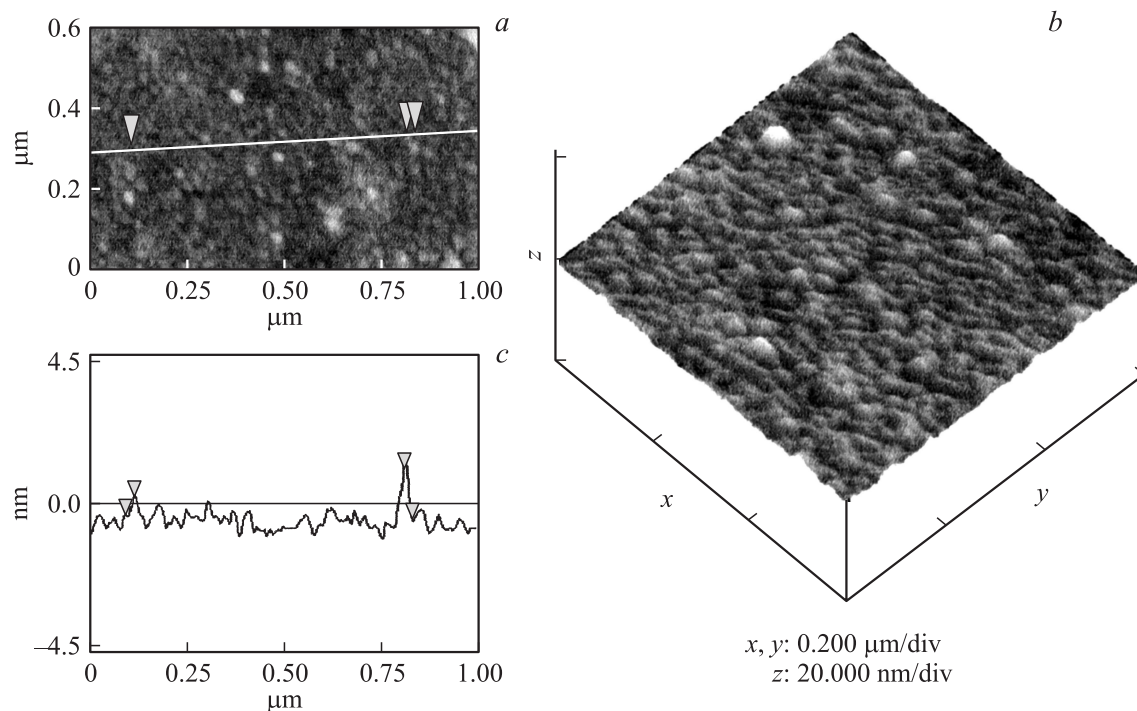
#### 3.1. Рентгеновские исследования

На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы окисла, образовавшегося в результате длительного хранения в нормальных условиях на поверхности скола



**Рис. 1.** Рентгенодифрактограммы собственного окисла на поверхности скола моноселенида галлия, легированного Cd (a), Dy (b) и нелегированного (c). A —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (тригональная сингония), B —  $\text{SeO}_2$  (тетрагональная сингония), C — селенат галлия  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3$ , D — гидрат селенида галлия  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , E —  $\text{SeO}_3$ , F —  $\text{Se}_2\text{O}_5$  (моноклинная сингония). Наиболее интенсивные пики  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  тригональной сингонии отмечены звездочками.

нелегированного монокристалла GaSe, а также кристаллов, легированных Cd и Dy. Как видно из рис. 1, a, b, в случае легированных кристаллов, независимо от того, атомы какого металла были использованы для легирования, пленки окисла состоят в основном из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с включениями  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3$  и гидрата селенида галлия  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Оксиды Cd или Dy в составе этих пленок не обнаружены. Несколько иная ситуа-



**Рис. 2.** Двумерное (вид сверху) (a) и трехмерное (b) АСМ-изображения поверхности пленки собственного окисла, возникающего в результате длительного хранения в нормальных условиях на поверхности скола слоистого GaSe:Dy. c — распределение нанобразований по высоте вдоль указанной на изображении (a) линии.

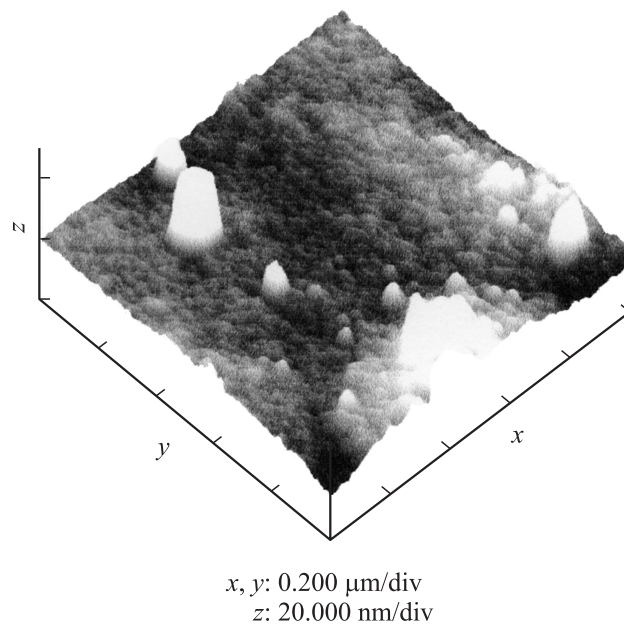
ция имеет место для нелегированных образцов GaSe (рис. 1, c). Наличие дифракционных линий при углах  $2\theta = 12.85, 14.25, 19.55, 25.50, 25.95, 26.80^\circ$  свидетельствует о присутствии в составе окисла, кроме вышеупомянутых соединений, таких оксидов селена, как  $\text{SeO}_3$  и  $\text{Se}_2\text{O}_5$ .

Известно, что оксиды селена хорошо взаимодействуют с водой с образованием селеновых кислот [22]. В частности, реакция взаимодействия  $\text{SeO}_2$  с водой имеет вид  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$  и сопровождается образованием селенистой кислоты. Рентгенодифрактограммы образцов GaSe: Cd и GaSe: Dy с окисными пленками, выдержанных в среде со 100%-й влажностью в течение суток, не претерпели каких-либо изменений. Это обстоятельство может косвенно свидетельствовать о том, что собственный окисел является двухслойным (многослойным), причем фронтальный слой окисла состоит из компонент, не взаимодействующих с водой, например  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Подобные исследования для окисла на поверхности нелегированных образцов не проводились.

### 3.2. Морфология поверхности собственного окисла селенида галлия

На рис. 2 представлены двумерное (a) и трехмерное (b) изображения поверхности окисной пленки, сформировавшейся на поверхности скола GaSe:Dy в результате длительного хранения. Распределение окисных нанобразований в одном из сечений в латеральной плоскости окисной пленки (линия на рис. 2, a) на

поверхности GaSe:Dy (0001) приведено на рис. 2, c. Как следует из рис. 2, естественные нанобразования на поверхности окисной пленки имеют вертикальные размеры  $z = (0.667 \pm 0.167)$  нм и латеральные  $x = 10\text{--}20$  нм.



**Рис. 3.** Трехмерное АСМ-изображение поверхности собственного окисла, возникающего в результате длительного хранения в нормальных условиях на поверхности скола нелегированных образцов GaSe.

В окисных пленках на поверхности скола нелегированного GaSe наблюдаются отдельные включения с вертикальными и латеральными размерами от 6 до 270 нм (рис. 3). Такие включения получаются путем коалесценции мелких окисных нанобразований в более крупные с различной равновесной формой — куполообразной и пирамидальной. Наличие на поверхности окисных пленок таких образований приводит к диффузному отражению видимого света. Поэтому окисел на поверхности нелегированного GaSe имеет вид матового налета.

Слоистые соединения  $A^{III}B^{VI}$  характеризуются наличием двух видов связей в кристалле. Связь атомов внутри слоя — сильная, преимущественно ковалентная, а между слоями — слабая, типа ван-дер-ваальсовой. Каждый слой GaSe в направлении, перпендикулярном оси симметрии  $C$ , содержит группу атомных плоскостей Se—Ga—Ga—Se. В верхней и нижней плоскостях каждого монослоя этих соединений расположены атомы халькогена, что должно было бы препятствовать химическому взаимодействию между слоистыми соединениями  $A^{III}B^{VI}$  и веществами, имеющими окислительную или кислотную природу [23]. Однако это справедливо только для идеальных кристаллов. Реальные кристаллы всегда содержат различного типа дефекты. Именно поэтому в эксперименте и наблюдается протекание химических реакций при обработке слоистых полупроводников, например, азотной кислотой или концентрированными водными растворами нитратов некоторых малоактивных металлов (например,  $Ag^+$ ,  $Pd^+$ ,  $Hg^{+1,+2}$ ) [23]. Различного типа дефекты, в частности вакансии Se, на поверхности скола GaSe представляют собой центры сорбции сторонних атомов из окружающей среды. Легирование GaSe, в том числе и Cd или Du, приводит к увеличению концентрации дефектов и, как следствие, к увеличению центров сорбции. Таким образом, плотность одновременно возникающих зародышей оксидов на поверхности скола легированных образцов GaSe больше, чем нелегированных. В этом случае достаточно равномерные по толщине пленки окисла являются следствием коалесценции одновременно возникающих и близко расположенных окисных образований на поверхности GaSe. Плотность одновременно возникающих зародышей оксидов на поверхности скола нелегированного GaSe меньше по сравнению с легированными кристаллами. Увеличение размеров окисных образований со временем приводит к возникновению дополнительных дефектов в верхних слоях и на поверхности полупроводниковой подложки. Вследствие этого на поверхности возникают дополнительные центры сорбции сторонних атомов из атмосферы и возникают новые очаги зарождения собственного окисла. Другими словами, появление близко расположенных на поверхности GaSe окисных образований разделено во времени. Поэтому пленки Oх на поверхности нелегированного GaSe являются неоднородными по толщине и содержат на поверхности образования, которые сильно между собой различаются по размерам.

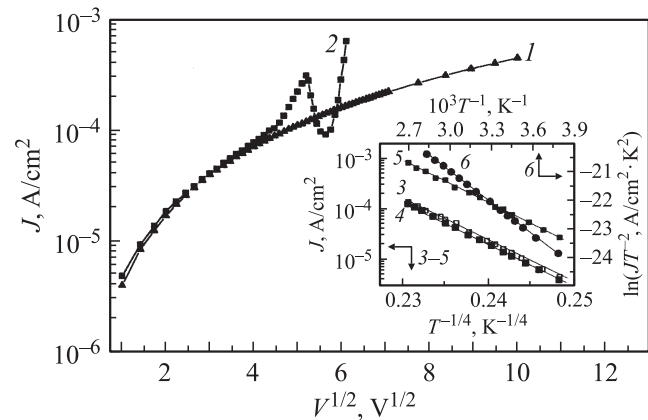
### 3.3. Электрические свойства гетеросистем Oх— $p$ -GaSe

На рис. 4 (кривые 1, 2) представлена типичная ВАХ  $J(V)$  структуры In—Oх— $p$ -GaSe:Du с толщиной окисной пленки  $d = 2$  мкм в координатах  $\lg J = f(\sqrt{V})$  при комнатной температуре. Как видно из рисунка, симметричность ВАХ сохраняется только до  $|V| \approx 20$ . В том случае, когда поле направлено от металла к полупроводниковой подложке, зависимость  $J(V)$  линейна во всем диапазоне исследуемых  $V$  (рис. 4, кривая 1). При смене полярности внешнего источника питания („+“ на  $p$ -GaSe) на ВАХ отчетливо наблюдаются три участка (рис. 4, кривая 2). При  $V < 20$  эВ зависимость  $J(V)$  имеет омический характер. В диапазоне  $20 < V < 27$  эВ ВАХ линейна в координатах  $\lg J = f(\sqrt{V})$ . При увеличении напряженности поля на ВАХ наблюдается участок с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП). Как и для пленок  $Ga_2O_3$ , полученных методом электронно-лучевой эпитаксии [24], омический характер ВАХ структуры In—Oх— $p$ -GaSe:Du (при низких значениях  $V$  в рассматриваемом случае, а также во всем диапазоне исследуемых  $V$ , когда электрическое поле направлено от металла к полупроводнику) обусловлен прыжками термически возбужденных носителей заряда между изолированными состояниями в Oх [25]. Температурная зависимость плотности тока на участках, где ВАХ структуры In—Oх— $p$ -GaSe:Du проявляет омический характер, линейна в координатах  $\ln J = f(T^{-1/4})$  (рис. 4, кривые 3–5), т. е. выполняется закон Мотта [26]:

$$J = J_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (1)$$

$$T_0 = \beta[kg(E_F)a^3]^{-1}, \quad (2)$$

где  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $k$  — постоянная Больцмана,  $a$  — радиус локализа-



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика структуры In—Oх— $p$ -GaSe:Du с толщиной окисной пленки  $d = 2$  мкм при  $T = 287$  К. На вставке — температурные зависимости плотности тока  $J$  при фиксированном приложенном к структуре напряжении  $V$ , В: 3, 4 — 10; 5 — 50; 6 — 25. Направление электрического поля: (1, 4, 5) — от металла к GaSe; (2, 3, 6) — от GaSe к металлу. (3, 4, 5) соответствуют областям линейности ВАХ, 6 — линейности в координатах  $\lg J = f(\sqrt{V})$ .



ции электрона,  $\beta$  — постоянная, рассчитываемая на основании теории протекания (для трехмерной задачи  $\beta = 21$  [27]). Такая зависимость  $J = f(T)$  свидетельствует о реализации прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [26] и характерна для аморфных или поликристаллических пленок оксидов металлов, халькогенидных стекол [26] или, например, наблюдается в кремниевых лавинных диодах с  $p$ - $n$ -переходами (при  $T < 150$  К) [28], когда электроны и дырки оказываются локализованными в различных областях пространства. Из рис. 4 (кривые 3–5) получено значение  $T_0 = 1.52 \cdot 10^9$  К, а величина плотности состояний  $g(E_F) \approx 1.45 \cdot 10^{16}$  эВ $^{-1}$  · см $^{-3}$ . Согласно [26], протекание происходит в узком интервале энергий, который может быть оценен по формуле

$$\Delta = -d \ln J / d(kT)^{-1}. \quad (3)$$

Средняя энергия в нашем случае составляет  $\Delta = 0.07$  эВ, что дает концентрацию ловушек  $N_t = \Delta \cdot g(E_F) = 1.02 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  (для различных образцов  $N_t$  находится в пределах  $(1.00-4.80) \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ ). В том случае, когда электроны и дырки локализованы в различных областях пространства, частотная зависимость удельного сопротивления диэлектриков  $\rho(\omega)$  на высоких частотах есть  $\rho(\omega) \propto \omega^{-\alpha}$  ( $\omega = 2\pi f$  — круговая частота), где показатель степени может принимать значения  $\alpha < 0.8$  [26]. Действительно, на высоких частотах зависимость емкостного сопротивления  $R_C$  структур In–Ox– $p$ -GaSe:Du  $R_C S_M / d \propto \omega^{-0.2}$  ( $S_M$  — площадь металлического контакта на поверхности Ox) (рис. 5, кривая 1). Значение  $N_t$ , полученное из рис. 5 (кривая 1) по формуле [26]

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\rho(\omega)} = \frac{\pi^2 N_t^2 \varepsilon \varepsilon_0}{24} \left( \frac{8e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 W} \right)^6 \frac{\omega^\alpha}{v_{ph}^{\alpha-1}}, \quad (4)$$

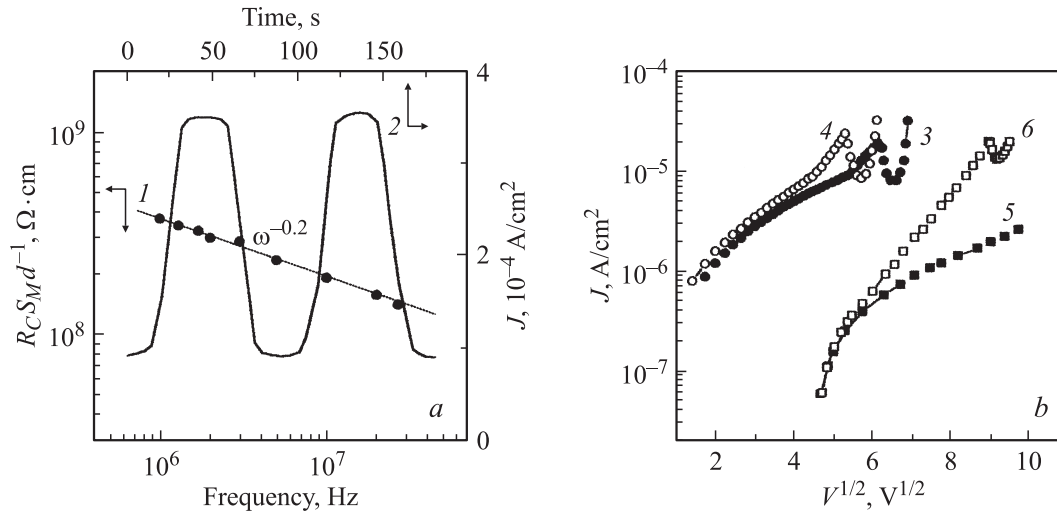
для различных образцов находится в пределах  $10^{15}-10^{16}$  см $^{-3}$ , что хорошо согласуется с величиной  $N_t$ , определенной из измерений на постоянном токе. В (4)  $\sigma(\omega)$  — проводимость диэлектрика,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $e$  — заряд электрона,  $W$  — высота потенциального барьера, разделяющего далекие пары ( $1 - \alpha = 6kT/W$  [26]),  $v_{ph}$  — фоновая частота ( $\alpha = 1 - 4 / \ln(v_{ph}/\omega)$  [26]).

При увеличении напряжения смещения („+“ на  $p$ -GaSe) в определенном диапазоне  $V$  ВАХ структур In–Ox– $p$ -GaSe:Du(:Cd) линейны в координатах  $\lg J = f(\sqrt{V})$  (рис. 4, кривая 2). Такая зависимость тока от напряжения характерна как для эмиссии Шоттки, так и для эффекта Пула–Френкеля [29]:

$$J = E \exp\{-e[\varphi_B - (eE/\pi\varepsilon_0\varepsilon)^{0.5}]/kT\}, \quad (5)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля в диэлектрике,  $\varphi_B$  — высота контактного барьера между метал-

лом (или полупроводником) и диэлектрической пленкой. В отличие от эмиссии Пула–Френкеля, которая рассматривается как объемный эффект в слое диэлектрика (при этом ВАХ структур металл–диэлектрик–полупроводник является практически симметричной относительно полярности напряжения смещения, а  $\varepsilon > 1$  [24,29]), эмиссия Шоттки через границу раздела металл–диэлектрик или полупроводник–диэлектрик контролируется электродами (т.е. зависит от полярности приложенного к структуре напряжения) [29], что и наблюдается в эксперименте для структур In–Ox– $p$ -GaSe. В пользу эмиссии Шоттки свидетельствует и линейность зависимости  $\ln(J/T^2)$  от  $1/T$  (рис. 4, кривая 6). Кроме этого, когда эмиссия Шоттки является основным механизмом токопереноса, в ряде случаев диэлектрик может характеризоваться аномальной диэлектрической постоянной  $\varepsilon < 1$  [24]. Действительно,  $\varepsilon$ , определенная из наклона ВАХ структуры In–Ox– $p$ -GaSe:Du на линейном в координатах  $\lg J = f(\sqrt{V})$  участке (рис. 4, кривая 2), составляет  $\varepsilon = 0.74$ , а  $\varphi_B \approx 0.34$  эВ. В данном случае  $\varphi_B$  представляет собой энергетическое расстояние между потолком валентной зоны  $p$ -GaSe и дном запрещенной зоны диэлектрика (для Ga $_2$ O $_3$   $E_g = 4.6$  эВ при  $T = 300$  К [22]). Дальнейшее увеличение напряжения смещения („+“ на  $p$ -GaSe) приводит к появлению на ВАХ участка с ОДП. Согласно [17], ОДП в собственном окисле селенида галлия обусловлена положительной зарядовой связью, которая возникает вследствие туннелирования части дырок из GaSe на глубокие уровни, расположенные вблизи дна запрещенной зоны диэлектрика. Заряд, привнесенный дырками в диэлектрик, приводит к увеличению  $\varphi_B$  и, как следствие, к уменьшению тока термоэмиссии. Чем большее количество дырок туннелирует на локализованные состояния, тем выше становится барьер  $\varphi_B$ . В результате еще большему количеству дырок энергетически выгоднее туннелировать в диэлектрик, и так далее. Дальнейшее возрастание тока при увеличении  $V$  („+“ на  $p$ -GaSe) обусловлено тем, что валентная зона GaSe опускается ниже локализованных состояний и захват ловушками носителей заряда становится невозможным. Флуктуации тока на участке ВАХ с ОДП имеют характер, близкий к периодическому (время периода составляет 1–1.5 мин для пленок толщиной  $\sim 2$  мкм) (рис. 5, кривая 2). При фиксированном напряжении смещения флуктуации тока могут наблюдаться на протяжении до 30 мин. После этого происходит сбой флуктуаций тока, что может быть связано с влиянием температуры. Снятие и последующее повторное приложение напряжения к структуре приводит к возобновлению токовых флуктуаций с тем же периодом колебаний. Замена металлического контакта на поверхности пленок окисла на  $p^+$ -Bi $_2$ Te $_3$  приводит к возникновению ОДП и тогда, когда электрическое поле направлено к  $p$ -GaSe (рис. 5, кривые 3, 4). В этом случае энергетическое расстояние между положением уровня Ферми в теллуриде висмута и дном запрещенной зоны диэлектрика составляет  $\varphi_B \approx 0.82$  эВ. Увеличение сопротивления структуры  $p^+$ -Bi $_2$ Te $_3$ –Ox– $p$ -GaSe:Du (рис. 5, кривые 3, 4)



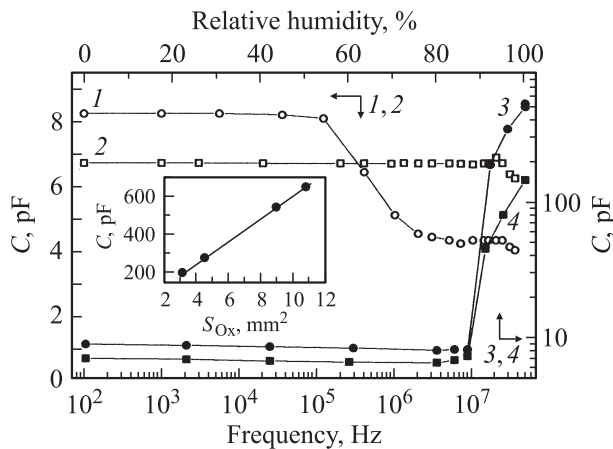
**Рис. 5.** *a* — частотная зависимость емкостного сопротивления  $R_C$  структуры In–Ox–*p*-GaSe:Dy (1) и флуктуации тока при фиксированном значении  $V$  на участке вольт-амперной характеристики с отрицательной дифференциальной проводимостью (2). *b* — вольт-амперные характеристики структур  $p^+$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Ox–*p*-GaSe:Dy (3, 4) и In–Ox–*p*-GaSe (5, 6).  $T = 288$  К. Толщина пленок собственного окисла на поверхности GaSe:Dy  $d = 2$  мкм. Направление электрического поля: (3, 5) — к *p*-GaSe; (4, 6) — от *p*-GaSe.

по сравнению со структурами In–Ox–*p*-GaSe:Dy (рис. 4, кривые 1, 2) может быть связано с возможным существованием слоя окисла или слоя сорбированных атомов кислорода и на поверхности Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [17].

Емкость структур In–Ox–*p*-GaSe:Dy:(Cd) не зависит от величины и полярности напряжения смещения в диапазоне  $V = \pm 12$  В, а также от частоты в диапазоне частот  $f = 100$  Гц–100 кГц (рис. 6, кривая 1). Опре-

деленная в этом диапазоне частот по формуле для плоского конденсатора эффективная диэлектрическая проницаемость составляет  $\epsilon_{\text{eff}} \approx 0.83$ , что хорошо согласуется со значением, определенным из ВАХ. Увеличение частоты до 35 МГц приводит к незначительному изменению емкости таких структур, а  $\epsilon_{\text{eff}} \approx 0.45$  в диапазоне  $f = 3.5$ –35 МГц (рис. 6, кривая 1).

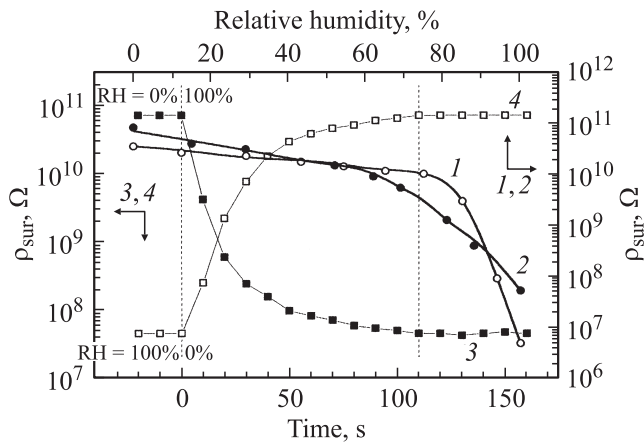
Вольт-амперные характеристики структур In–Ox–*p*-GaSe (рис. 5, кривые 5, 6), зависимости емкости от напряжения смещения и емкости от частоты тестирующего сигнала (рис. 6, кривая 2), частотная зависимость емкостного сопротивления  $R_C$  (в этом случае на высоких частотах  $R_C(\omega) \propto \omega^{-0.35}$ ) качественно схожи с таковыми для структур In–Ox–*p*-GaSe:Dy:(Cd). Однако значительная неравномерность толщины пленок Ox, сформировавшихся на поверхности нелегированных монокристаллов GaSe, усложняет возможность произвести корректные количественные расчеты величин  $N_t$ ,  $\phi_B$  и  $\epsilon$ .



**Рис. 6.** Частотная зависимость емкости  $C$  структур In–Ox–*p*-GaSe:Dy с толщиной пленки собственного окисла  $d = 2$  мкм (1) и In–Ox–*p*-GaSe (2), а также зависимость электрической емкости окисла на поверхности GaSe:Dy (3) и GaSe (4) на частоте  $f = 1$  кГц от относительной влажности воздуха RH. Площадь металлического электрода на поверхности Ox  $S_M = 2.25$  и  $2.65$  мм<sup>2</sup>, площадь Ox  $S_{Ox} = 9$  и  $4.6$  мм<sup>2</sup> для структур In–Ox–*p*-GaSe:Dy и In–Ox–*p*-GaSe соответственно. На вставке — электрическая емкость структуры In–Ox–*p*-GaSe:Dy ( $S_M = 2.25$  мм<sup>2</sup>), ( $f = 1$  кГц) в зависимости от площади Ox  $S_{Ox}$  при RH = 100%.  $T = 287$  К.

### 3.4. Собственный окисел на поверхности скола GaSe в условиях сорбции паров воды

В литературе рассматривается возможность использования дефектных пленок оксида галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах (когда существенную роль в процессах токопереноса начинает играть ионная проводимость) в качестве сенсоров кислорода [30–32], или других газов, например, паров метана [33] или CO<sub>2</sub> [34]. Наличие в составе собственного окисла на поверхности GaSe оксидов селена, которые, как известно, эффективно взаимодействуют с водой [22], позволяет надеяться на его „чувствительность“ к изменению относительной влажности воздуха RH. Тем не менее емкость структур In–Ox–*p*-GaSe:Dy:(Cd) и In–Ox–*p*-GaSe не зависит



**Рис. 7.** Зависимость удельного поверхностного сопротивления  $\rho_{\text{sur}}$  от относительной влажности воздуха для собственного окисла на поверхности специально не легированного (1) и легированного Dy (2) GaSe. 3,4 — кинетика сорбции (десорбции) паров воды пленками собственного окисла на поверхности GaSe:Dy.  $T = 287\text{ K}$ .

от RH в диапазоне от 0 до  $\sim (85-87)\%$ . Только при  $RH > 85-87\%$  наблюдается значительное возрастание электрической емкости структур (рис. 6, кривые 3,4). В связи с этим отметим, что все представленные выше измерения электрических свойств окисла проводились при  $RH < 75\%$ . При перемещении структур из ячейки с  $RH = 0\%$  в ячейку с  $RH = 100\%$  время установления равновесных значений емкости не превышает 2 мин. Согласно [20], настолько большое возрастание емкости при  $RH > 85\%$  связано как с изменением проводимости диэлектрика, так и с поверхностным растеканием заряда, т.е. с эффективным увеличением площади электрода на поверхности диэлектрика, учесть которое количественно не представляется возможным. Действительно, емкость структур при  $RH = 100\%$  является величиной, пропорциональной площади окисла  $S_{\text{Ox}}$  (рис. 6, вставка). Известно, что поверхностное сопротивление диэлектриков зависит от влажности воздуха [21]. На рис. 7 (кривые 1, 2) представлена зависимость удельного поверхностного сопротивления  $\rho_{\text{sur}}$  от RH воздуха для Ox на поверхности специально не легированного и легированного Dy селенида галлия. Время установления равновесных значений  $\rho_{\text{sur}}$  также не превышает 2 мин при изменении RH от 0 до 100% или обратно (рис. 7, кривые 3,4). Следует отметить, что результаты измерений хорошо (многочратно) воспроизводились для Ox на поверхности GaSe:Dy даже после выдержки образцов на протяжении нескольких часов в среде с  $RH = 100\%$ . Выдержка Ox на поверхности нелегированных образцов GaSe в среде с  $RH = 100\%$  на протяжении уже 3–5 мин приводила к изменению как  $\rho_{\text{sur}}$ , так и емкости C структур In–Ox–p-GaSe. Это обстоятельство может свидетельствовать об изменении химического состава окисла вследствие химического взаимодействия воды с его компонентами.

## 4. Заключение

Таким образом, результатом длительного хранения монокристаллов GaSe в нормальных условиях является возникновение на поверхности скола полупроводниковых подложек собственного окисла. Как свидетельствуют рентгеновские исследования, собственный окисел на поверхности легированного GaSe, независимо от типа легирующей примеси (Cd или Dy), состоит из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3$  и  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кроме перечисленных выше соединений в состав окисла на поверхности специально не легированных образцов селенида галлия входят и такие оксиды селена, как  $\text{SeO}_3$  и  $\text{Se}_2\text{O}_5$ . Проанализированы причины, которые приводят к различию внешнего вида окисных пленок на поверхности нелегированных (матовая поверхность) и легированных образцов GaSe (прозрачные интерференционные пленки). Показано, что для пленок собственного окисла характерна токовая неустойчивость с  $N$ -образной вольт-амперной характеристикой, что подтверждает правильность моделей, предложенных в литературе для интерпретации электрических свойств гетероструктур на основе этого полупроводника. Рассмотрено влияние относительной влажности воздуха на емкость и удельное поверхностное сопротивление собственного окисла. Обращено внимание на низкие значения эффективной диэлектрической проницаемости собственного окисла. Более детальное изучение процессов роста собственного окисла на поверхности GaSe может быть интересным с точки зрения получения диэлектриков с малой диэлектрической проницаемостью.

## 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-Заде, Р.Н. Мехтисва, А.А. Ахмедов. ФТП, **25** (8), 1392 (1991).
- [4] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. ФТП, **41** (3), 312 (2007).
- [5] M. Cote, M.L. Cohen, D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **58** (8), R4277 (1998).
- [6] U.K. Gautam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, G.U. Kulkarni, N.R. Selvi, C.N.R. Rao. J. Amer. Chem. Soc., **127** (11), 3658 (2005).
- [7] U.K. Gautam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. Chem. Commun., **31**, 3995 (2005).
- [8] О.А. Balitskii. Mater. Lett., **60** (6), 594 (2006).
- [9] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. Письма ЖТФ, **33** (2), 80 (2007).
- [10] R.H. Williams, A.J. McAvej. J. Vac. Sci. Technol., **2**, 867 (1972).
- [11] J.P. Guesdon, B. Kobbi, C. Julien, M. Balkanski, A. Chevy. Phys. Status Solidi A, **102**, 327 (1987).
- [12] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Е.А. Тишин, В.Ф. Чишко. Физическая электроника, **19**, 123 (1979).
- [13] Л.Н. Добрецов. Электронная и ионная эмиссия (М.–Л., Изд-во АН СССР, 1952).

- [14] N.N. Berchenko, O.A. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, V.I. Vasylytsiv. *Mater. Chem. Phys.*, **51** (2), 125 (1997).
- [15] O.A. Balitskii, N.N. Berchenko, V.P. Savchyn. *J. Phys. Studies*, **4** (4), 431 (2000).
- [16] O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, V.O. Yukhymchuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **17** (2), L1 (2002).
- [17] С.И. Драпак, В.А. Манассон, В.В. Нетяга, З.Д. Ковалюк. *ФТП*, **37** (2), 180 (2003).
- [18] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, (Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995).
- [19] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$*  (М., Наука, 1972).
- [20] Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, М.Н. Павленко, Г.А. Нетесова, Е.Е. Тутов. *ЖТФ* **75** (8), 85 (2005).
- [21] Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тарсеев. *Теория диэлектриков* (М.-Л., Энергия, 1965).
- [22] Б.В. Некрасов. *Основы общей химии* (М., Химия, 1974).
- [23] А.Ю. Завражинов, Д.Н. Турчен. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **1** (2), 190 (1999).
- [24] M. Passlack, N.E.J. Hunt, E.F. Schubert, G.J. Zydzik, M. Hong, J.P. Mannaerts, R.L. Opila, R.J. Fischer. *Appl. Phys. Lett.*, **64** (2), 2715 (1994).
- [25] M.S. Sze. *J. Appl. Phys.*, **38** (2), 2951 (1967).
- [26] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford, Clarendon, 1979).
- [27] А.Л. Эфрос, Б.И. Шкловский. *УФН*, **117** (11), 401 (1975).
- [28] С.В. Булярский В.К. Ионычев, В.В. Кузьмин. *ФТП*, **37** (1), 117 (2003).
- [29] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [30] T. Hariu, S. Sasaki, H. Adachi, Y. Shibata. *Jap. J. Appl. Phys.*, **16** (5), 841 (1977).
- [31] M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka. *Appl. Surf. Sci.*, **142** (1–4), 188 (1999).
- [32] M. Ogita, S. Yuasa, K. Kobayashi, Y. Yamada, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka. *Appl. Surf. Sci.*, **212–213**, 397 (2003).
- [33] D. Kohl, Th. Ochs, W. Geyer, M. Fleischer, H. Meixner. *Sensors Actuators B: Chem.*, **59** (2–3), 140 (1999).
- [34] C.O. Aréan, A.L. Bellan, M.P. Mentrui, M.R. Delgado, G.T. Palomio. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **40** (1–3), 35 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Native oxide appearing on a cleft gallium selenide surface due to long-term keeping

S.I. Drapak, S.V. Gavrylyuk, Z.D. Kovalyuk, O.S. Lytvyn\*

I.M. Frantsevich Institute  
of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
Chernivtsi Department,  
58001 Chernivtsi, Ukraine

\* Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

**Abstract** We have studied the crystalline structure and the morphology of native oxide having appeared on a cleft surface (0001) of undoped and Cd- or Dy-doped layered GaSe single crystals during a long-term storage in open-air conditions. The reasons leading to the different appearances of the oxide films on the surfaces of the undoped (matt surface) and doped (transparent films) samples are analyzed. Investigations of electrical properties of the GaSe-native oxide system are presented. We have established that intrinsic oxide films at the GaSe surface are characterized by current instability with *N*-type current–voltage characteristic. The influence of relative humidity on capacitance and surface resistivity of the intrinsic oxide is also considered. An emphasis is done on low values of the intrinsic oxide effective permittivity.