

---

# SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

---

## ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

---

---

УДК 625.315.592

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УФ-СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ GaP с МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

*В. П. Махний, Г. И. Бодюл, И. И. Герман, В. М. Склярчук*

Украина, Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича  
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УФ-СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ GaP с МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

*В. П. Махний, Г. И. Бодюл, И. И. Герман, В. М. Склярчук*

**Аннотация.** Исследованы фотоэлектрические свойства контактов Ni-GaP на основе монокристаллических подложек n-GaP с поверхностной наноструктурой, созданной химическим травлением в расплаве KOH+HNO<sub>3</sub>=1:50. Спектр fotocувствительности таких структур охватывает диапазон 2,5-4 эВ, а напряжение холостого хода и токовая чувствительность достигают 0,9 В и 0,35 А/Вт соответственно, что значительно выше чем у существующих аналогов.

**Ключевые слова:** контакт металл-полупроводник, фосфид галлия, квантово-размерная поверхность, спектр fotocувствительности, напряжение холостого хода

### ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ УФ-СЕНСОРІВ НА ПІДКЛАДЦІ GaP з МОДИФІКОВАНОЇ ПОВЕРХНЕЮ

*В. П. Махній, Г. И. Бодюл, И. И. Герман, В. М. Склярчук*

**Анотація.** Досліджено фотоелектричні властивості контактів Ni-GaP на основі монокристалічних підкладінок n-GaP з поверхневою наноструктурою, створеною хімічним травленням в розплаві KOH + HNO<sub>3</sub> = 1: 50. Спектр fotocутливості таких структур охоплює

діапазон 2,5-4 eВ, а напруга холостого ходу і струмова чутливість досягають 0,9 В і 0,35 А/Вт відповідно, що значно вище ніж у існуючих аналогів.

**Ключові слова:** контакт метал-напівпровідник, фосфід галію, квантово-розмірна поверхню, спектр fotocутливості, напруга холостого ходу

## OBTAINANCE AND PROPERTIES OF UV SENSORS ON GaP SUBSTRATE WITH MODIFIED SURFACE

*V. P. Makhniy, G. I. Bodyul, I. I. Herman, V. M. Sklyarchuk*

**Annotation.** Investigated the photovoltaic properties of contacts Ni-GaP are based on single crystal substrates n-GaP with a surface of nanostructures created by chemical etching in molten KOH + HNO<sub>3</sub> = 1: 50. Photosensitivity spectrum of structures covering a range 2,5-4 eV and open circuit voltage and overcurrent sensitivity reaches 0.9 V and 0.35 A/Vt that is significantly higher than existing counterparts.

**Keywords:** contact metal-semiconductor, gallium phosphide, quantum-dimensional surface, photosensitivity range, open circuit voltage

Поверхностно-барьерные диоды на основе широкозонных полупроводников являются перспективными для использования в качестве ультрафиолетовых фотоприемников [1]. Среди используемых материалов следует выделить фосфид галлия, на основе которого уже созданы контакты Au-GaP, область fotocувствительности которых охватывает диапазон энергий 2,5-6 эВ при максимальной монохроматической чувствительности  $S_{\omega} \approx 0,15$  А/Вт [2]. Замена золота проводящим оксидом ИТО позволяет поднять  $S_{\omega}$  до 0,3-0,4 А/Вт при ограничении высокоэнергетической чувствительности до  $\sim 4$  эВ [3]. Рассмотренные фотодетекторы имеют широкий динамический диапазон линейности, а также более высокие температурную и радиационную стойкости по сравнению с аналогичными структурами на основе Si и GaAs. Главным недостатком GaP-фотодиодов является сравнительно низкая высота потенциального барьера ( $\phi_0 \leq 1,2$  эВ при 300 К), что ограничивает возможность их эксплуатации при повышенных температурах. Особенно важным этот вопрос становится при использовании структур в фотодиодном режиме, заметно улучшающем быстродействие фотодетекторов [4]. Устранение этих недостатков требует поиска новых технологических методов и режимов

изготовления поверхностно-барьерных диодов на фосфиде галлия, направленных в первую очередь на увеличение высоты потенциального барьера и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации.

В данном аспекте перспективными могут быть технологии, которые вызывают изменение (модификацию) свойств тонких поверхностных слоев подложек, существенно не влияя при этом на основные объемные параметры материала. Одним из подходов является создание поверхностной наноструктуры (ПНС), которая вызывает не только рост  $\phi_0$ , но и существенное уменьшение скорости поверхностной рекомбинации [5-7]. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей изготовления барьерных сенсоров на подложках фосфида галлия с ПНС и анализу их основных фотоэлектрических характеристик.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЙ

Базовыми подложками служили пластинки размером  $4 \times 4 \times 0,3$  мм<sup>3</sup>, которые вырезались из монокристаллической шайбы n-GaP. Перед созданием ПНС пластинки проходили механическую полировку и химическое травление в «царской водке», в результате чего ее поверхности выглядели зеркальными.

После их дополнительной обработки в расплаве  $\text{KOH}+\text{HNO}_3$  при температуре 450-550 °С в течении 10-30 мин поверхности визуально воспринимаются матовыми [8]. Дальнейшее исследования показали, способы обработок типа подложек изменяет не только морфологию поверхностей, но и существенно влияют на оптоэлектронные свойства выпрямляющих контактов Ni-GaP. В дальнейшем структуры, изготовленные на образцах с зеркальной поверхностью обозначаются как тип 1, а с матовой – тип 2.

На одной из больших сторон подложек создавались вплавленные индиевые контакты, а на противоположную термическим напылением в вакууме через молибденовую маску наносился полупрозрачный слой никеля. Выбор Ni обусловлен тем, что он с n-GaP образует достаточно высокий потенциальный барьер, а его тонкие слои обладают хорошим и достаточно однородным пропусканием  $T_0$  в широком 1-6 эВ диапазоне энергий фотонов [9]. Изготовлены структуры обладали ярко выраженными диодными характеристиками с коэффициентом выпрямления не меньше  $10^3$  при напряжении  $V=1$  В и 300К. Напряжение отсечки  $V_p$ , определенное из прямой ветви вольтамперной характеристики в области ее линейности, диодов типа 1 составляло  $V_{i1} \sim 1,2$  В и согласуется с высотой потенциального барьера контактов Au-GaP [1,2]. Для структур типа 2  $V_{i2} \sim 1,8$  В

и коррелирует с  $\phi_0 \approx 1,81$  эВ, найденной сопоставлением спектра fotocувствительности в области энергий фотонов  $\hbar\omega < E_g$  с формулой Фаулера [10]. Это является следствием поверхностной наноструктуры, вызывающую также ряд особенностей фотоэлектрических свойств, которые будут рассмотрены дальше.

Морфология поверхностных слоев подложек n-GaP обеих типов изучалась с помощью атомно-силового микроскопа типа NT-206. Спектры fotocувствительности исследовались на установке, содержащей дифракционный монохроматор МДР-23 и галогенную лампу с «гладким» спектром излучения. Измеренные спектры корректировались с учетом аппаратной функции установки, которая находилась с помощью эталонного Si-фотодиода. Мощность облучения  $L$  могла изменяться в пределах пяти порядков использованием набора калиброванных нейтральных фильтров, а температура задавалась и поддерживалась термоэлектрическим модулем ТЭМ-6.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первую очередь обратим внимание на существенное различие АСМ-топограмм травленных подложек, которые приведены на рис.1. Как видно из рисунка поверхность образцов типа 1, прошедших обработку в «царской водке» является относительно гладкой без каких-либо структурных

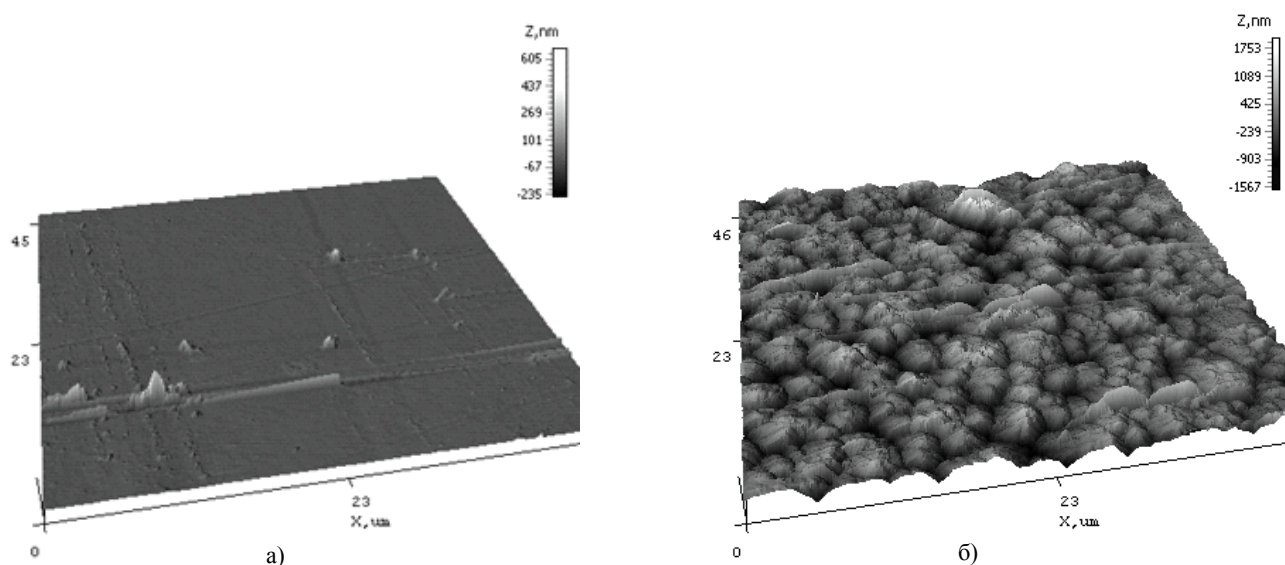


Рис. 1. АСМ-топограммы подложек n-GaP с зеркальной (а) и матовой (б) поверхностями.

особенностей, а свойства структур Ni-GaP типа 1 во многом подобны аналогичным свойствам контактов Au-GaP [1,2]. Образцы же типа 2 характеризуются структурой, состоящую из одинаково ориентированных пирамид с размерами основания 2-5 мкм, которые являются объединением существенно более мелких нанопирамид с латеральными размерами 10-100 нм. Таким образом, можно считать, что обработка подложек в расплаве солей KOH+NaNO<sub>3</sub> приводит к образованию поверхностной наноструктуры, которая, собственно, и определяет наблюдаемые особенности оптоэлектронных свойств диодов типа 2.

С учетом вышеизложенного представляется разумным провести сравнение основных электрических и фотоэлектрических параметров контактов Ni-GaP обоих типов. Корректность данного подхода подтверждается также тем что подложки вырезаны из одной пластины, а напыление полупрозрачного выпрямляющего контакта проводилось одновременно на оба типа подложек в одних и тех же условиях.

Как следует из данных таблицы важнейшие параметры диодов 2 типа существенно выше аналогичных параметров структур типа 1. В первую очередь обратим внимание на то, что токовая монохроматическая чувствительность  $S_{\omega}$  близка к теоретически возможной для этой энергии квантов даже без поправки на поглощение излучения в пленке Ni, коэффициент пропускания которой составляет  $\sim 0,7$ . Таким образом, можно считать, что максимальный квантовый выход близок к 1 эл/кв, т.е. является максимальным. В то же время  $\eta$  контактов Ni-GaP с зеркальной поверхностью находится в пределах 0,3-0,4 эл/кв и согласуется с аналогичным параметром для фотодиодов Au-GaP [1,2].

Таблица.

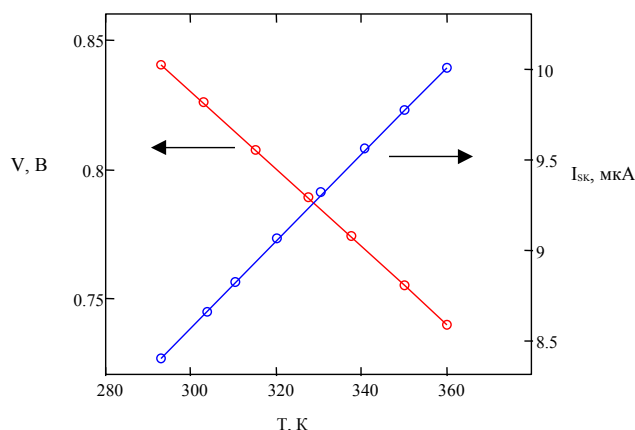
**Параметры диодов исследуемых типов**

Параметр при 300К	$\phi_0$ , эВ	$V_{oc}$ , В	$\hbar\omega_{max}$ , эВ	$S_{\omega}^{max}$ , А/Вт
диод типа 1	1,2	0,5	2,8	0,10
диод типа 2	1,8	0,9	2,7	0,35

Второй особенностью диодов с ПНС является заметно большая высота потенциального барьера и связанное с ней

напряжение холостого хода  $V_{oc}$ . Обратим внимание на то, что приведенные в таблице значения  $V_{oc}$  для обеих структур измерены при одинаковых уровнях облучения  $L$ , причем, когда напряжение холостого хода стремится к насыщению. Зависимости тока короткого замыкания  $I_{sc}$  от освещенности для обеих типов структур описываются известным выражением  $I_{sc} \sim L$ , характерным для линейной генерации фотоносителей [4].

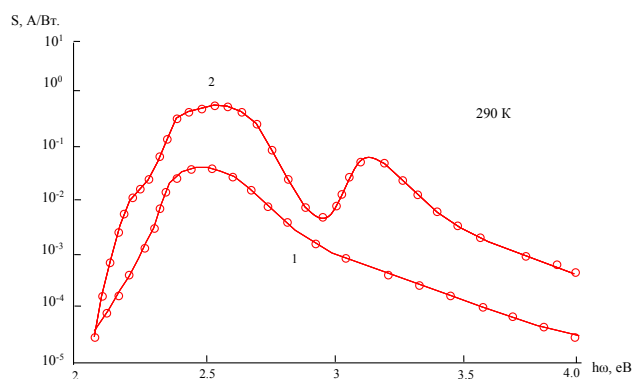
Согласно теории фотоэлектрических процессов для контактов металл-полупроводник с ростом температуры должно наблюдаться уменьшение  $V_{oc}$  и увеличение  $I_{sc}$ . Это хорошо выполняется и в нашем случае, что иллюстрируется рис.2 на примере контакта Ni-GaP 2 типа 2. Видно, что увеличение температуры вызывает рост  $I_{sc}$ , что обусловлено двумя причинами – уменьшением последовательного сопротивления диода и расширением спектра fotocувствительности в низкоэнергетическую область вследствие уменьшения  $E_g$ . Поскольку в первом приближении при прочих равных условиях  $V_{oc} \sim \phi_0$ , то температурные коэффициенты изменения  $V_{oc}$  и  $\phi_0$  должны быть близкими. Это действительно наблюдается на опыте, причем для структур типа 2 эти коэффициенты в пределах погрешности эксперимента равны  $1,6 \cdot 10^{-3}$  эВ/К.



**Рис. 2. Зависимости тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от температуры.**

Третья особенность контактов Ni-GaP типа 2 состоит в смещении низкоэнергетического края спектра fotocувствительности в сторону

меньших  $\hbar\omega$  по сравнению со структурами типа 1, рис.3. Это объясняется наличием в таких образцах ПНС структурные элементы которой, главным образом, пирамиды размером 2-5 мкм принимают участие в процессах многократного отражения падающего на поверхность излучения. Указанные процессы вызывают увеличение вероятности поглощения фотонов, особенно низкоэнергетических, что в конечном итоге и вызывает рост фоточувствительности в этом диапазоне энергий. Обратим внимание также на то, что низкоэнергетическое «крыло» кривой  $S_{\omega}$ , построенное в координатах  $\sqrt{S_{\omega}} - \hbar\omega$ , изображается прямой, которая отсекает на оси абсцисс энергию  $\hbar\omega_g \approx 2,16$  эВ. Эта величина оказывается на 0,1 эВ меньше ожидаемого из этих измерений значения ширины запрещенной зоны GaP, которая при 300 К равна 2,26 эВ. Указанные различия, на наш взгляд, связаны именно с ПНС, поскольку экспериментальная зависимость низкоэнергетического «крыла» кривой  $S_{\omega}$  контакта Ni-GaP с зеркальной поверхности приводит величине отсечки  $\hbar\omega_g \approx 2,26$  эВ, что коррелирует с  $E_g$  фосфида галлия.



**Рис.3. Спектры фоточувствительности контактов Ni-GaP с зеркальной (1) и матовой (2) поверхностями.**

В заключение обратим внимание также на то, что ПНС вызывает не только существенное увеличение монохроматической токовой чувствительности (см. таблицу), но и уменьшение скорости поверхностной рекомбинации. Последнее подтверждается появлением в спектрах фоточувствительности диодов типа 2 полосы с максимумом при  $\hbar\omega_m \approx 3,2$  эВ рис.3,

соответствующей энергии прямых переходов в GaP [11]. Отметим, что коэффициент поглощения в этой области энергий становится больше  $10^4$  см<sup>-1</sup>, вследствие чего высокоэнергетические фотоны поглощаются в тонком приповерхностном слое. Если при этом скорость поверхностной рекомбинации  $v_s$  будет большой, то барьерное поле не может эффективно разделять «рожденные» светом электронно-дырочные пары и квантовый выход  $\eta$  будет падать. В конечном итоге это приводит к уменьшению монохроматической чувствительности, причем более существенному для образцов с большими значениями скорости поверхностной рекомбинации. Это иллюстрируется данными рис.3, из которого следует, что создание на подложке GaP ПНС действительно приводит к уменьшению величины  $v_s$ .

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о возможности создания на подложках n-GaP поверхностной наноструктуры и получении на их базе УФ-сенсоров с более высокими фотоэлектрическими параметрами по сравнению с известными контактами металл-GaP.

### Список использованной литературы

- [1]. T. B. Blank, Yu. A. Goldberg. Semiconductor photovoltaics for the ultraviolet spectral range. Overview // PhTP, 2003, v. 37, №9. P. 1025-1055.
- [2]. V. I. Stafeyev, I. D. Anisimova. Photodiodes with Schottky barrier based on GaP, Ga<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> and GaAs for UV and visible spectral ranges // PhTP, 1994, v. 28, №. 3. P. 461-466.
- [3]. A. I. Malik, G. G. Hrushka. Optoelectronic properties of hetero-oxide - gallium phosphide metal // PhTP, 1991, v. 25, №. 10. P. 1691-1695.
- [4]. I. D. Anisimova, I. M. Vikulin, F. A. Zaitov, Sh. D. Kurmashev. Semiconductor photodetectors: ultraviolet, visible and near infrared range of the spectrum. – M.: Radio and Communications, 1984, P. 216.
- [5]. V. P. Makhniy, N. V. Skrypnyk, Yu. N. Boyko/ Perspective of surface modification on CdTe single crystal substrate for creation of photosensitive barrier structures // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2009, v. 12, No2. P. 143-146.

[6]. V. P. Makhniy, I. I. German, E. I. Chernykh. The influence of processing on the parameters of the surface of single-crystal substrates of cadmium telluride // *Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches*, 2013, №6. P. 65-67.

[7]. S. S. Chusnutdinov, V. P. Makhniy, M. Aleszkiewicz, W. Zaleszczyk, M. M. Slotov. The effect of surface preparation on physical properties of Ni-ZnSe junctions // *Acta Physica Polonica A*, 2014, V. 126. P. 1076-1078.

[8]. V. P. Makhniy, V. M. Sklyarchuk, G. I. Bodyul, I. I. German. Optical properties of substrates with surface GaP quantum-dimensional

structures // *Proc. XV Internat. Conf. "Physics and Technology of thin films and nanosystems"*, May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 189.

[9]. K. Chopra, S. Das. *Thin film solar cells*. – M.: Mir, 1986, P. 435.

[10]. S. M. Zi. *Physics of Semiconductor Devices* / Translated from English and edited by A. F. Trutko – M.: Energia, 1973, P. 656.

[11]. V. S. Gavrylenko, A. M. Grekov, D. V. Korbutyak, V. G. Lytovchenko. *Optical properties of semiconductors. Reference book*. –К: Naukova dumka, 1987, P. 607.

Стаття надійшла до редакції 21.06.2016 р.

UDC 625.315.592

## OBTAINANCE AND PROPERTIES OF UV SENSORS ON GaP SUBSTRATE WITH MODIFIED SURFACE

*V. P. Makhniy, G. I. Bodyul, I. I. Herman, V. M. Sklyarchuk*

Yuri Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsyubynsky str., Chernivtsi, 580126 Ukraine  
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

### Summary

Photoelectric properties of contacts Ni-GaP produced on n-GaP surface with different surface processing methods are investigated. After etching in "aqua regia" the substrate had mirror surface (type 1), which after processing in KOH+HNO<sub>3</sub> = 1:50 melt visually perceive as matte (type 2). AFM topogram showed that (type 2) samples are characterized by structure consisted of identically oriented pyramids with 2-5 μm base. which consist of nanopyramid association with 10-100 nm lateral sizes. The presence of this surfaced nanostructure causes set of photovoltaic features in Ni-GaP contacts. The first of these is a substantially great point sensitivity – 0,35 A/Vt, that for diodes with mirror surface equal to 0,1A/Vt. The circuit voltage of type 2 samples reaches about 0,9 V while for type 1 samples it doesn't exceed 0,5 V. The surfaced nanostructure also causes decrease of surfaced recombination speed with appearance of band with maximum 3,2 eV in photosensitivity spectra, corresponding to the energy of direct junctions in GaP.

**Keywords:** contact metal-semiconductor, gallium phosphide, quantum-dimensional surface, photosensitivity range, open circuit voltage

УДК 625.315.592

## ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ УФ-СЕНСОРІВ НА ПІДКЛАДЦІ GaP З МОДИФІКОВАНОЇ ПОВЕРХНЕЮ

*В. П. Махній, Г. И. Бодюл, І. І. Герман, В. М. Склярчук*

Україна, Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича  
e-mail: i.herman@chnu.edu.ua

### Реферат

Досліджено фотоелектричні властивості контактів Ni-GaP, виготовлених на підкладках n-GaP, що відрізняються способом обробки поверхні. Після травлення в «царській горілці» підкладки мали дзеркальну поверхню (тип 1), яка після опрацювання у розплаві  $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = 1:50$  візуально сприймається матовою (тип 2). АСМ-топограми показали, що зразки 2 типу характеризуються структурою, що складається з однаково орієнтованих пірамід з основою 2-5 мкм, які є об'єднанням нанопірамід з латеральними розмірами 10-100нм. Наявність цієї поверхневої наноструктури викликає ряд особливостей фотоелектричних властивостей контактів Ni-GaP. Перша з них полягає в істотно більшій струмовій чутливості - 0,35 А / Вт проти 0,1 А / Вт для діодів з дзеркальною поверхнею. Напруга холостого ходу структур 2 типу досягає ~ 0,9 В, в той час як для зразків 1 типу воно не перевищує 0,5 В. Поверхнева наноструктура викликає також зменшення швидкості поверхневої рекомбінації, що підтверджується появою в спектрах fotocутливості смуги з максимумом ~ 3, 2eВ, відповідної енергії прямих переходів.

**Ключові слова:** контакт метал-напівпровідник, фосфід галію, квантово-розмірна поверхню, спектр fotocутливості, напруга холостого ходу