

©1995 г.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТА ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ЗЕЛЕНЫМИ ЛИСТЬЯМИ

В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь[†], В.Х.Шпунт[†]

[†] Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251, Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 18 августа 1994 г. Принята к печати 9 сентября 1994 г.)

Обнаружен фотовольтаический эффект на контакте полупроводник/зеленый лист. Изготовлены фоточувствительные структуры на основе различных полупроводников (Si, InSe, GaP и CdSnP₂) и зеленых листьев. Выполнены измерения и определены характеристики фоточувствительности полученных структур. Установлена возможность применения структур полупроводник/зеленый лист в качестве преобразователей, спектральный диапазон фоточувствительности которых контролируется свойствами контактирующих веществ.

Хорошо известны и широко исследуются фотоэлектрические явления, возникающие при приведении в контакт полупроводника с различными средами [1-3]. Недавно нами установлен факт возникновения фотовольтаического эффекта при приведении в контакт полупроводника с зелеными листьями. В данной работе излагаются первые экспериментальные результаты этих исследований на группе кристаллов Si, InSe, GaP и CdSnP₂, что может представлять как научный, так и практический интерес.

Фоточувствительные структуры образовывались в результате соприкосновения поверхности снабженных омическим контактом полупроводниковых пластин с поверхностью зеленых листьев различной природы. В качестве малошумящих омических контактов к листьям использовались металлические пластины (Cu, Al, Mo и др.) Поверхность выбиралась разовой в зависимости от природы полупроводника. В случае InSe исследовались зеркально отражающие сколы, поверхность Si и GaP подвергалась механической и химической обработке, а в случае CdSnP₂ в соприкосновение с листьями приводилась естественная зеркальная плоскость (112). Контакт полупроводника с листом фиксировался механическим нажимом с помощью пружины, причем механическое напряжение при этом выбиралось таким, чтобы не нарушать эпидермос листа.

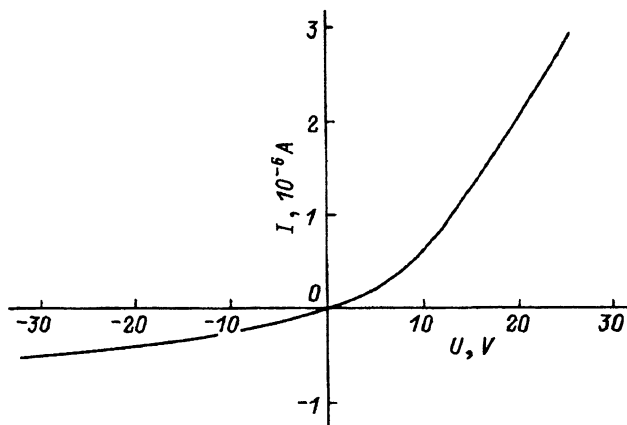


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика контакта $n\text{-CdSnP}_2$ /лист Асер L. при $T = 300$ К. Пропускное направление отвечает плюсу внешнего смещения на листе.

Результаты исследований состоят в следующем.

1. На контактах полупроводников с зелеными листьями наблюдается эффект выпрямления. В качестве примера на рис. 1 приведена стационарная вольт-амперная характеристика для контакта $n\text{-CdSnP}_2$ с зеленым листом Асер L. Пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на зеленом листе. Такая закономерность была установлена для всех исследованных нами полупроводников n -типа проводимости и листьев разной природы. Отсюда можно было допустить, что лист играет роль полупроводника p -типа проводимости, либо характеризуется более низкой работой выхода электронов. Измерения термоэдс показали, что основной тип подвижных носителей заряда в листьях имеет положительный знак и, следовательно, такой биологический объект может выполнять функции материала p -типа проводимости. Коэффициент выпрямления (отношение прямого и обратного токов) для типичных контактов полупроводник/зеленый лист обычно не превышает $5 \div 8$, и остаточное сопротивление таких структур составляет $10^5 \div 10^7$ Ом при $T = 300$ К.

2. При освещении полученных контактов наблюдается фотовольтаический эффект, причем его знак не зависит от длины волны излучения и места освещения такой структуры. Возникающее фотонапряжение всегда имеет положительный знак на зеленом листе. Эти особенности дают основания связывать фотовольтаический эффект с разделением фотогенерированных носителей на границе полупроводник/лист. Как показали исследования, фототок, отнесенный к числу падающих фотонов (i) в случае узкозонных полупроводников (Si, InSe и CdSnP_2) оказался наибольшим при освещении контакта со стороны листа, при переходе к освещению контакта со стороны полупроводника фоточувствительность сильно понижалась и приобретала селективный характер. При исследовании контактов GaP/зеленый лист, наоборот, фоточувствительность была наибольшей при освещении со стороны полупроводника. Этот факт позволяет считать, что в контактах с Si, InSe и CdSnP_2 лист ведет себя как широкозонная компонента, тогда как в контакте с GaP, напротив, выполняет роль узкозонной компоненты. По-

Полупроводник	Лист	Параметры полупроводника		$\hbar\omega_m$, эВ	S_u , В/Вт	S_i , мкА/Вт	$i_m/i_{2.0}$
		E_g , эВ	ρ , Ом·см				
n-InSe	Syringa L.	1.25	100	1.25 ÷ 1.7; 2.2	40	10	8
n-InSi	Populos L.	1.25	100	1.25 ÷ 1.7; 2.2	10		3
n-InSe	Bepula L.	1.25	100	1.25 ÷ 1.7; 2.2	60	20	2.5
n-Si	Acer L.	1.1	10	1.5 ÷ 1.7; 2.2 ÷ 2.4	10		1
n-CdSnP ₂	Acer L.	1.17	1	1.25 ÷ 1.6; 2.2	3	4	8
n-GaP	Populos L.	2.25	0.2	2.2	0.5		

Примечание. Структуры n-GaP/Populos L. освещались со стороны GaP, а другие — со стороны листьев. ρ — удельное сопротивление; $\hbar\omega_m$ — спектральное положение полосы fotocувствительности; i_m , $i_{2.0}$ — фототок в максимуме и при $\hbar\omega = 2.0$ эВ соответственно.

этому есть основания полагать, что величина квазизапрещенного зазора для зеленых листьев располагается между значениями ширины запрещенной зоны E_g использованных в этих экспериментах полупроводников.

В таблице приводятся оценки вольтовой (S_u) и токовой (S_i) fotocувствительности исследованных контактов. Можно видеть, что величина fotocувствительности зависит от природы полупроводникового материала и листа, а также от параметров полупроводника. Поэтому очевидно, что предстоит еще значительные поисковые работы по совершенствованию таких структур как фотопреобразователей. Однако уже первые результаты показывают, что полученный новый класс гетероконтактов не уступает, например, фотопреобразователям полупроводник/электролит [1,2]. В связи с этим, если считать листья как своего рода естественный электролит, то очевидны преимущества новых гетероконтактов как в экологическом, так и в экономическом плане при их будущем использовании.

3. На рис. 2 приведены примеры спектральных зависимостей fotocувствительности контактов типа InSe/зеленый лист для листьев разной природы. Длинноволновая граница fotocувствительности определяется прямыми межзонными переходами в InSe. Крутизна длинноволнового края i составляет $70 \div 100 \text{ эВ}^{-1}$ и отвечает прямым переходам, тогда как энергетическое положение излома при $\hbar\omega = 1.22 \text{ эВ}$ согласуется с шириной запрещенной зоны InSe [4]. В спектрах фото-

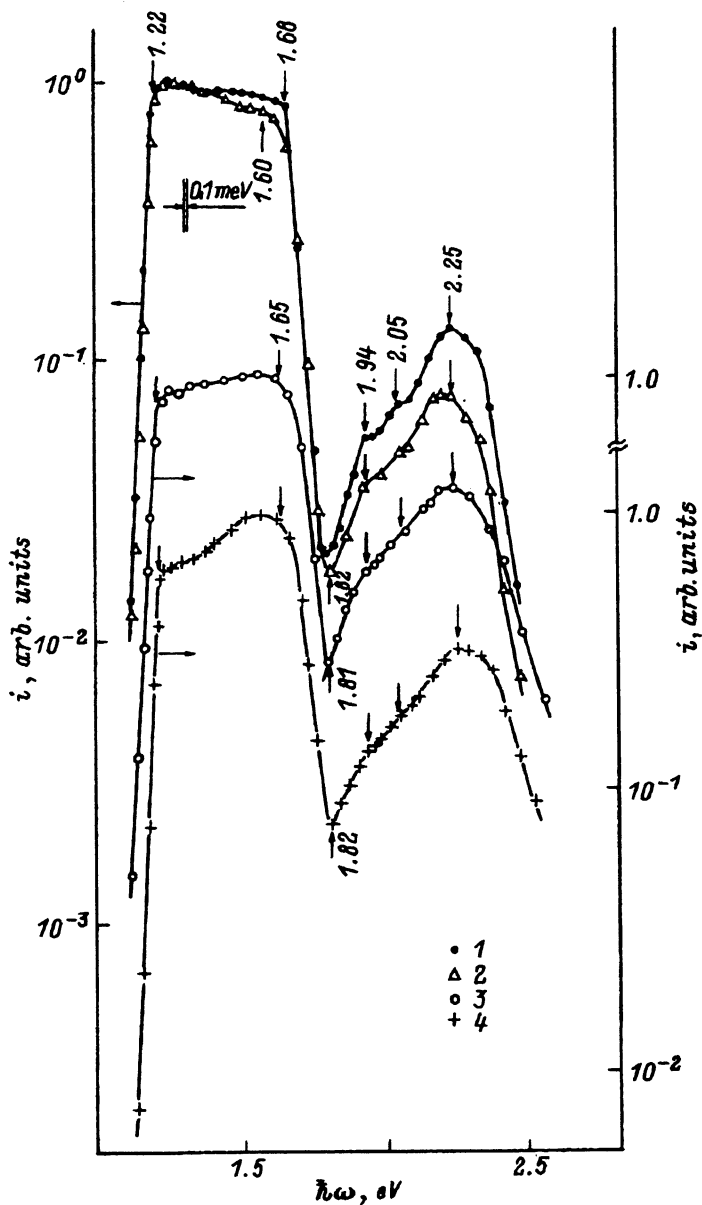


Рис. 2. Спектральные зависимости фоточувствительности контакта $n\text{-InSe}$ /зеленый лист: 1, 2 — *Syringa L.*, 3 — *Berula L.*, 4 — *Populus L.* Освещение со стороны листьев. (1-4) — неотторгнутые зеленые листья, 2 — отторгнутый лист после выдержки при $T = 300\text{ K}$ в течение 72 ч. Спектральные кривые смещены вдоль оси ординат для исключения их наложения друг на друга.

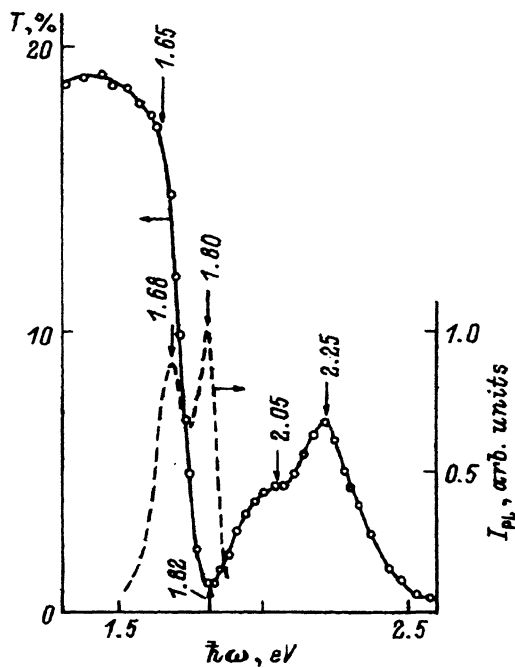


Рис. 3. Спектральные зависимости оптического пропускания T и излучательной рекомбинации I_{PL} неотторгнутых зеленых листьев *Syrigna L.* при $T = 300$ К. Возбуждение излучательной рекомбинации осуществлялось излучением аргонового лазера с $\hbar\omega = 2.7$ эВ.

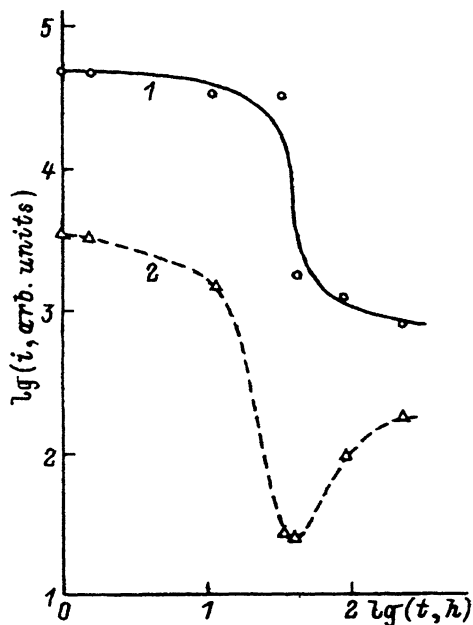


Рис. 4. Зависимость фоточувствительности контакта n -InSe/лист *Syrigna L.* от времени выдержки t при $T = 300$ К. $\hbar\omega$: 1 — в окрестности абсолютного максимума фоточувствительности, 2 — 2.0 эВ.

чувствительности таких контактов проявляется эффект окна, характерный для гетероструктур при их освещении через широкозонную компоненту. В данном случае в роли широкозонной компоненты выступает зеленый лист. Если такие контакты осветить через InSe, то спектр фоточувствительности приобретает форму узкого пика с максимумом вблизи $\hbar\omega = 1.22$ эВ. Поэтому можно считать, что и здесь имеет место эффект окна, а резкий коротковолновый спад i совпадает с энергетическим положением коротковолновой границы оптического пропускания в зеленом листе (рис. 3, кривая 1). Вообще необходимо сделать вывод, что спектр фоточувствительности этих контактов в коротковолновой области определяется оптическим пропусканием зеленых листьев. Действительно, как и в спектрах пропускания, после коротковолнового спада i происходит возрастание фоточувствительности (рис. 2). Сходство спектральных зависимостей оптического пропускания листьев и спектров фоточувствительности может быть использовано для изучения с помощью простых фотоэлектрических измерений оптических свойств зеленых листьев в области сильного поглощения. Как видно из рис. 3 и 4, энергетическое положение коротковолновой границы фототока находит отражение и в излучательной рекомбинации. Все это позволяет считать, что энергетический спектр носителей заряда в листьях более сложной, чем в неорганических по-

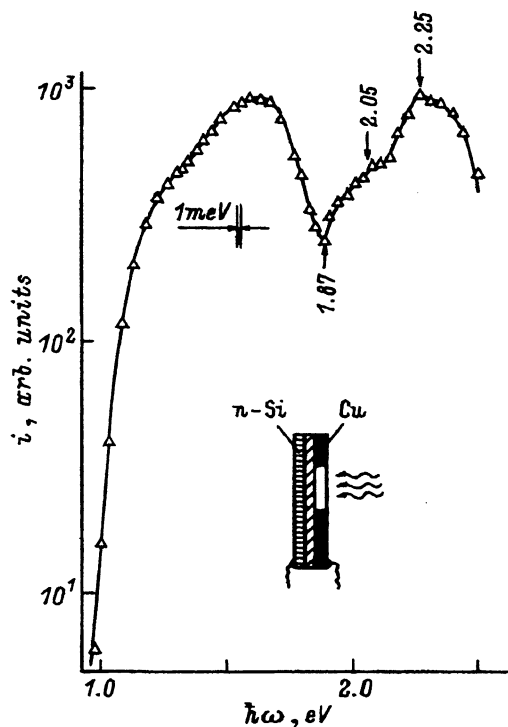


Рис. 5. Спектральная зависимость фоточувствительности контакта n -Si/лист *Acer* L. при $T = 300$ К. На вставке показана геометрия освещения.

полупроводниках [3,4]. Однако он типичен для всех изученных листьев, и четкий минимум в спектрах фоточувствительности, совпадающий с пиками излучательной рекомбинации, указывает на существование выраженной полосы поглощения, проявившейся и в спектрах пропускания. Кроме того, из таблицы следует, что соотношение фототоков в области абсолютного максимума и вблизи $\hbar\omega \approx 2$ эВ зависит от природы листьев, что может указать на его связь с составом объектов биологического происхождения. Из рис. 2 также видно, что в процессе выдержки контактов полупроводников/зеленый лист спектральный контур фоточувствительности практически не изменяется (кривые 1 и 2). С увеличением времени наблюдаются необратимые изменения величины фоточувствительности таких контактов (рис. 4). Резкий спад фоточувствительности происходит при временах выдержки $t \leq 36$ ч. Однако при $t > 100$ ч этот спад практически завершается, а фоточувствительность коротковолновой компоненты даже начинает подниматься до уровня доминировавшей вначале длинноволновой полосы. Все это позволяет считать, что фоточувствительность таких контактов и после засыхания листьев сохраняется на значительном уровне, представляющем определенный практический интерес.

4. На рис. 5 приведен типичный спектр фоточувствительности контактов зеленых листьев с кремнием. Длинноволновая граница этих структур также определяется собственным поглощением в полупроводнике — кремнии, тогда как коротковолновый спад при $\hbar\omega > 1.6$ эВ, минимум и коротковолновый максимум в общем такие же, как и в предыдущей структуре. Изменяется лишь соотношение фототоков в области

длинноволнового и коротковолнового максимумов. Действительно, в структуре с кремнием отношение максимального фототока к фототоку при $\hbar\omega = 2.0 \text{ эВ}$ $i_m/i_{2.0} \approx 1$. Последнее определяется соотношением между величинами оптического пропускания в листе и конкретными параметрами гетерограницы.

5. Спектральная зависимость фоточувствительности контактов $n\text{-CdSnP}_2$ с зелеными листьями (рис. 6) имеет при освещении со стороны листьев аналогичные предыдущим структурам зависимости: длинноволновая граница определяется энергетическим спектром CdSnP_2 [5], а коротковолновый спад — оптическими параметрами листьев. Из рис. 6 хорошо видно наличие эффекта окна, а соотношение $i_m/i_{2.0}$ по величине подобно характерному для контактов листьев с селенидом индия (см. таблицу).

6. В случае структур на основе GaP спектральная зависимость фоточувствительности при освещении уже со стороны GaP (рис. 7) определяется только фотоактивным поглощением в полупроводнике. Энергетическое положение максимума фоточувствительности близко к ши-

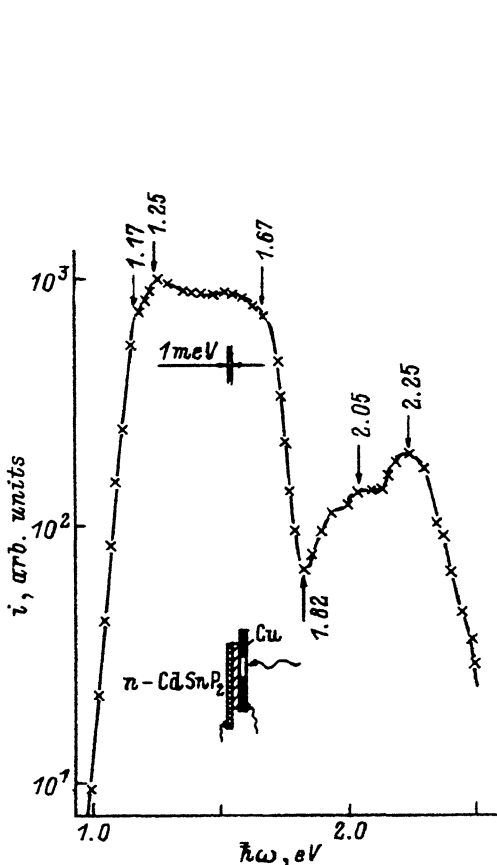


Рис. 6. Спектральная зависимость фоточувствительности контакта $n\text{-CdSnP}_2$ /лист *Acer L.* при $T = 300 \text{ К}$. На вставке показана геометрия освещения.

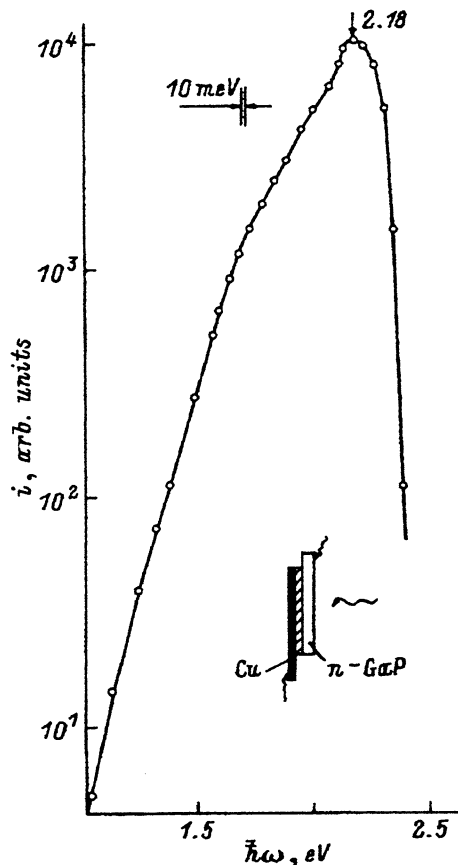


Рис. 7. Спектральная зависимость фоточувствительности контакта $n\text{-GaP}$ /лист *Populus L.* при $T = 300 \text{ К}$. На вставке показана геометрия освещения.

рине запрещенной зоны GaP [3], тогда как длинноволновый край i следует корневой зависимости. Коротковолновый спад фоточувствительности при $\hbar\omega \geq 1.7$ эВ не проявляется, и это объясняется тем, что излучение поступает в активную область гетероконтакта минуя зеленые листья, обладающие выраженной полосой поглощения вблизи 1.8 эВ. Резкое понижение фоточувствительности в структурах n -GaP/лист *Populus L.* при $\hbar\omega > 2.2$ эВ свидетельствует о влиянии поглощения излучения уже в толще фосфида галлия, прилегающей к активной области этих структур.

7. Таким образом, контакты полупроводника с зелеными листьями разной природы обладают фотовольтаическим эффектом, который может быть использован в разработках фотопреобразователей, использующих растительность.

Список литературы

- [1] Ю.А. Гуревич, Ю.М. Плесков. *Фотоэлектродимия полупроводников.* (М., 1983).
- [2] Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. ФТП, **21**, 615 (1987).
- [3] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы* (М., Мир, 1988).
- [4] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* (М., Наука, 1978).
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (Oxford, Pergamon Press, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoelectrical properties of the contact of semiconductor with green leaves

V. Yu. Ryd', Yu. V. Rud',[†] V. Kh. Shpunt[†]

[†]A.F. Ioffe Physicotechnical institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
State Technical University, 195251 St. Petersburg, Russia

The present work is the first investigation of the photovoltaic effect in heterocontacts of the type: green leaves/semiconductor (Si, InSe, GaP and CdSnP₂). The photosensitivity of these heterostructures is shown to be a function of the incident photon energy. As follows from photosensitivity measurements, the semiconductor-green leaf heterostructures can be used as broadband photodetectors.