

06;12

## Зонная диаграмма фоточувствительной структуры Sn—*p*-InSe

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

Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение

E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Центральное конструкторское бюро „Фотон-Кварц“

E-mail: photon@unicom.cv.ua

В окончательной редакции 7 февраля 2003 г.

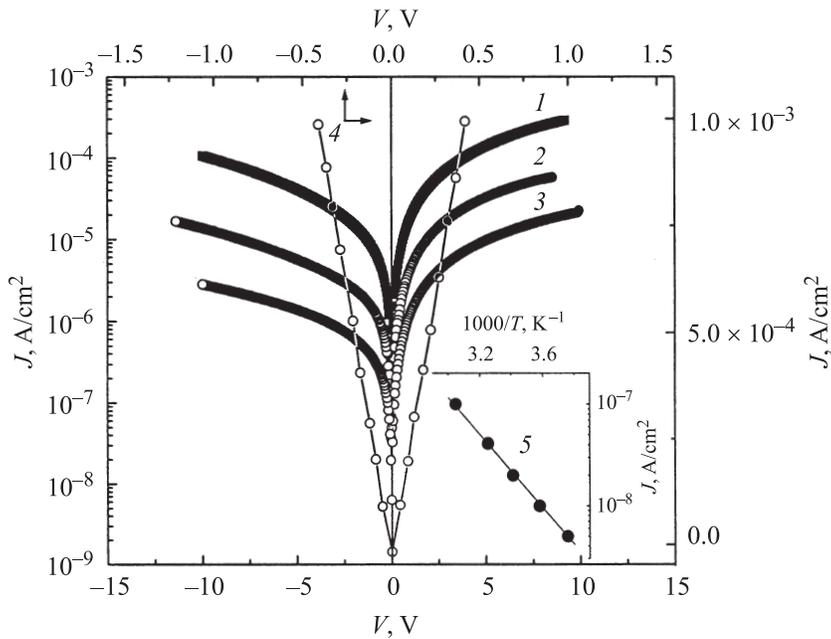
Методом термического испарения Sn в вакууме на предварительно нагретые подложки InSe *p*-типа проводимости получены фоточувствительные структуры, хорошо описывающиеся в рамках модели металл–диэлектрик–полупроводник, где в качестве диэлектрика выступает пленка более широкозонного In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  $\gamma$ -модификации с  $E_g = 2.0$  eV, образующаяся в результате термического воздействия на базовый полупроводник.

Моноселенид индия InSe принадлежит к широкому классу слоистых соединений A<sub>3</sub>B<sub>6</sub>, отличительной особенностью которых является возможность получения путем скола в воздушной атмосфере подложек с атомарно-зеркальной поверхностью и низким числом оборванных связей. Это обстоятельство, а также повышенная радиационная стойкость делают InSe привлекательным для создания на его основе различного типа фоточувствительных устройств. На основе этого полупроводника созданы фотодиоды, датчики поляризованного излучения с коэффициентом фотолеохроизма  $\geq 90\%$  [1,2]. Несмотря на большое удельное сопротивление базового материала, кпд фотопреобразователей на его основе  $\approx 6\%$  для полупроводника *n*- (в структуре Pt–InSe) [1] и 10–12% для полупроводника *p*-типа проводимости (в структуре In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn–InSe–Au) [3], что в последнем случае лишь незначительно уступает единичным элементам, созданным с использованием такого популярного в последнее время материала, как CIGS (Cu(InGa)Se<sub>2</sub>) [4]. Вместе с тем ведется поиск возможности удешевления производства при создании фоточувствительных структур на основе моноселенида

индия. В настоящей работе впервые приводятся результаты, свидетельствующие о возможности создания выпрямляющего фоточувствительного контакта олова с p-InSe. Обычно олово, у которого работа выхода одинаковая с p-InSe, используют в качестве омического контакта, например при сплавлении или других технологиях нанесения, отличающихся от нашей [3,5].

Исследования проводились на InSe:Zn с концентрацией основных носителей заряда  $p = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  при комнатной температуре. Было обнаружено, что вольт-амперная характеристика (ВАХ) контакта Sn–p-InSe, созданного методом вакуумного испарения олова на предварительно нагретые полупроводниковые подложки, теряет омичность и приобретает диодный характер (рис. 1, зависимости  $I$ – $3$ ). При этом прямой ток превращает обратный в  $\sim 10$  раз при напряжениях смещения 1.5–2 V. Причем больший ток протекает при подключении плюса источника тока к базовому полупроводнику. В области прямых смещений  $V > 2 \text{ V}$  ВАХ структуры подчиняются соотношению  $V = V_0 + IR$ . Величина напряжения отсечки  $V_0$ , которую часто принимают за высоту барьера структур металл–полупроводник  $\phi_B$ , при  $T = 293 \text{ K}$  составляет  $\sim 0.6 \text{ V}$ . Образование барьера в таком контакте подтверждается и характером шумов: при обратных смещениях появляются дополнительные источники токового шума, которые более чем на порядок превышают уровень шумов в прямосмещенной структуре. В это же время величина высоты барьера, определенная фотоэлектрическим методом, составляет  $\sim 1.07 \text{ eV}$  (рис. 2, зависимость 4). Отметим, что контакт Sn–p-InSe, созданный путем сплавления металла в воздушной атмосфере на свежесколотые полупроводниковые подложки, сохраняет омичность вплоть до плотностей тока  $J \approx 2.5 \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  (рис. 1, зависимость 4).

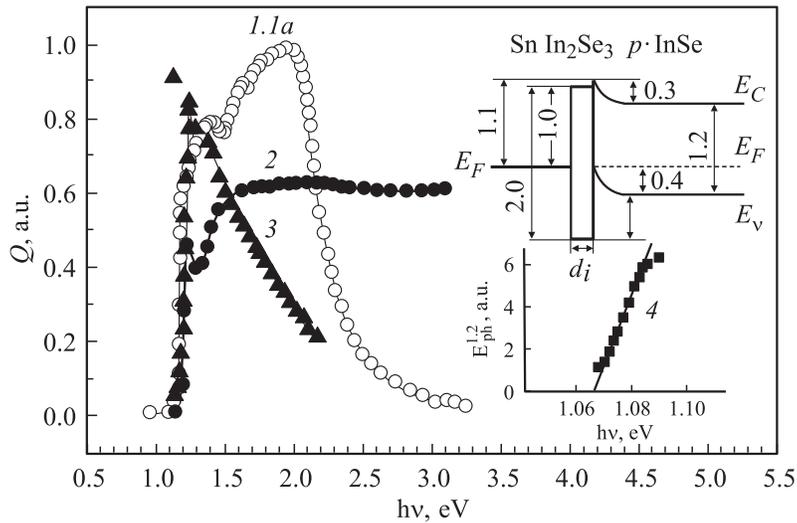
Согласно [6], величина электронного сродства  $\text{InSe}\chi_{\text{InSe}}$  после скола в воздушной атмосфере уменьшается в первые 4 min на 0.3 eV, после чего изменение этой величины не превышает 1.5 ÷ 2.5% на протяжении 72 h. Учет „старения поверхности“ не вносит ясности в вопрос получения выпрямляющей ВАХ, поскольку уменьшение работы выхода полупроводника p-типа проводимости за время, необходимое для подготовки серии образцов и проведения эксперимента, должно было бы привести к реализации антизапорного слоя в контакте Sn–p-InSe, созданном методом вакуумного напыления.



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики контакта Sn–*p*-InSe, созданного методом вакуумного напыления олова на предварительно нагретые полупроводниковые подложки (1–3) и вплавления олова на свежесколотую поверхность полупроводника (4) при  $T$ , К: 1 — 328; 2, 4 — 293, 3 — 266, а также температурная зависимость плотности тока насыщения контакта, созданного методом вакуумного напыления, при прямом смещении (5).

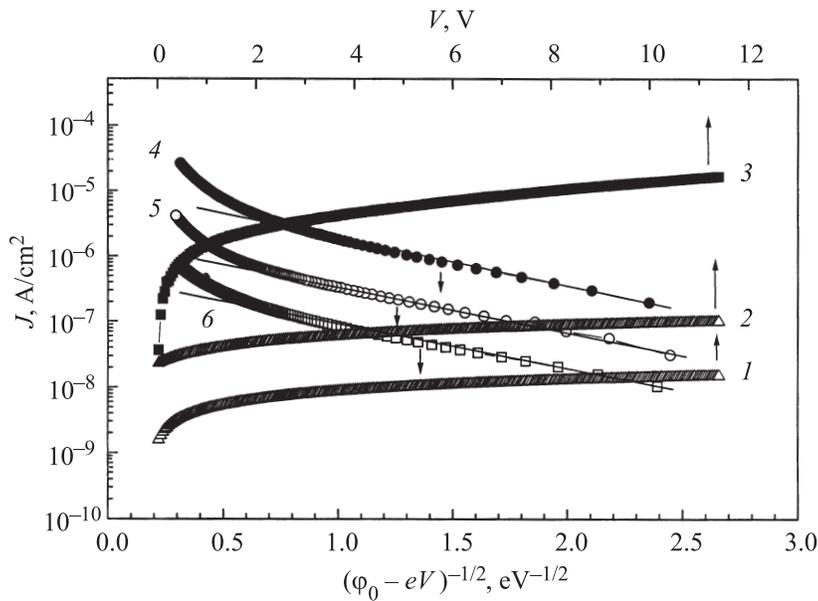
Как уже отмечалось выше, в литературе имеются сведения о реализации выпрямления (запорного слоя) в контакте *p*-InSe с материалами с большей работой выхода, чем для моноселенида индия *p*-типа проводимости [3]. Однако в этом случае следовало бы ожидать изменения условий протекания прямого тока („–“ на *p*-InSe), что противоречит экспериментальным результатам.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемого контакта близки к линейным в координатах  $1/C^2 = f(V)$ , однако величина емкостной отсечки, дающая значение высоты барьера, достигает неправдоподобных значений, превышающих  $4 \div 5$  eV. Такой характер ВФХ



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования контакта Sn-p-InSe, созданного методом вакуумного напыления олова на предварительно нагретые полупроводниковые подложки (1), структуры Sn-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-p-InSe, созданной последовательным напылением In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и олова на подложки из p-InSe (1a), монокристаллического p-InSe (2) и p-n-перехода на основе InSe (3), а также зависимость корня квадратного из фотоотклика, пересчитанного на один фотон, от энергии фотона для контакта Sn-p-InSe, созданного методом вакуумного напыления олова на предварительно нагретые полупроводниковые подложки (4). На вставке представлена энергетическая зонная диаграмма исследуемого контакта Sn-p-InSe в условиях равновесия (все величины указаны в электронвольтах).

свойствен структурам, содержащим на границе раздела высокоомный слой [7]. Независимость емкости обедненного слоя от приложенного напряжения характерна также и для диодов Мотта [5]. Согласно [8], диффузия Sn в слоистые полупроводники приводит к образованию в приповерхностной области дефектной высокоомной прослойки с концентрацией носителей заряда, близкой к собственной, что приводит к наблюдению в структурах, созданных с использованием пленок SnO<sub>2</sub>, токов, ограниченных пространственным зарядом. Действительно, с учетом дифференциального последовательного сопротивления прямые



**Рис. 3.** Обратные ветви ВАХ контакта Sn–*p*-InSe, созданного методом вакуумного напыления, при  $T$ , К: 1, 2, 3, 5 — 293; 4 — 328; 6 — 266. Теоретический расчет с учетом только генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда (зависимость 1) по формуле (2), 2 — диффузионных процессов в случае реализации диода Мотта (зависимость 2) по формуле (3). Зависимость 3 — реально протекающий ток. Зависимости 4–6 сопоставление экспериментальных обратных ветвей с выражением (4).

ветви ВАХ исследуемого контакта Sn–*p*-InSe могут быть описаны выражением  $I \sim V^2$ . Однако оцененная по формуле  $j = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_n \frac{V^2}{d^3}$  [5], где все обозначения общепринятые, толщина высокоомного слоя  $d$  составляет  $\sim 30 \div 40 \mu\text{m}$ , что более чем на порядок превышает существующие в литературе данные ( $\sim 1.5 \div 2 \mu\text{m}$ ) [8]. Поскольку исследуемый контакт создавался при температурах, меньших, чем структуры, описанные в литературе ( $420 \div 500^\circ\text{C}$ ), следовало бы ожидать уменьшения  $d$ , а не наоборот. В том случае, если бы диффузия Sn приводила к реализации барьера Мотта в исследуемом контакте, следовало бы ожидать, что перенос заряда будет определяться в основном процессами диффузии,

описываемыми уравнением [5]:

$$J = e\mu_p E p_0 \exp(-e\phi_B/kT) (\exp(eV/kT) - 1), \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность поля в барьере,  $\phi_B$  — высота барьера; остальные обозначения — общепринятые. Результат теоретического расчета зависимости плотности обратного тока от напряжения при  $T = 293$  К представлен на рис. 3 (зависимость 2) и значительно отличается от реально протекающего через структуру обратного тока (рис. 3, зависимость 3). При расчете  $\phi_B$  принималась равной  $V_0$ . Кроме того, температурный коэффициент изменения  $V_0$  почти на порядок отличается от температурной зависимости  $E_g$  для InSe. В том случае, если бы диффузия Sn привела к возникновению на поверхности *p*-InSe инверсионного слоя с толщиной, достаточной для локализации в нем области пространственного заряда (ОПЗ), следовало бы ожидать образование двух включенных навстречу друг другу барьеров. Линейность ВАХ исследуемого контакта при прямых смещениях  $V > 2$  В противоречит последнему предположению. Согласно [9], термическое воздействие на InSe при  $T \leq 300^\circ\text{C}$  приводит к появлению на его поверхности слоя  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Причем полученные таким образом пленки  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , в отличие от материала, использованного для создания гетеропереходов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ -InSe [10], обладают значительно большим удельным сопротивлением, чем материалы базового полупроводника [11], и, принимая во внимание соотношение между ширинами запрещенных зон ( $E_g = 1.2$  и  $1.45 \div 2.0$  eV при комнатной температуре для InSe и для  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $\alpha$ -  $\div$   $\gamma$ -модификаций соответственно [12]), могут рассматриваться в контакте Sn-*p*-InSe как диэлектрик [5]. Коротковолновая граница фоточувствительности исследуемого контакта при освещении структуры со стороны полупрозрачной пленки Sn и диэлектрической пленки может также свидетельствовать о наличии  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $\gamma$ -модификации на поверхности InSe (рис. 2, зависимость 1). На этом же рисунке приведен спектр относительной квантовой эффективности  $Q(h\nu)$  монокристаллического *p*-InSe (зависимость 2), а также *p*-*n*-перехода на основе InSe (зависимость 3), изготовленного путем создания градиента температур у противоположных плоскостей полупроводниковой подложки *p*-типа проводимости [1] (освещение со стороны тонкого инверсного слоя). Для подтверждения возможности образования тонкого слоя  $\text{In}_2\text{Se}_3$  на поверхности *p*-InSe в результате термического воздействия на последний непосредственно на подложки базового полупроводника при комнатной температуре напылялся слой  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , толщина

которого контролировалась. Спектры  $Q(h\nu)$  таких структур (рис. 2, зависимость  $Ia$ ) и исследуемого контакта оказались идентичными. Незначительные расхождения электрических свойств связаны, по всей видимости, с различием концентрации носителей заряда в напыленных и возникающих в результате термического воздействия пленок. Таким образом, контакт Sn-*p*-InSe, созданный методом вакуумного напыления олова на предварительно нагретые подложки, можно рассматривать как структуру металл-диэлектрик-полупроводник (МДП). Согласно [5], плотность тока в МДП-структурах задается выражением:

$$J = A^*T^2 \exp(-e\phi_B/kT) \exp(-\alpha_T\phi_T^{1/2}d_i) \exp(eV/nkT), \quad (2)$$

где  $\phi_B$  — высота барьера МДП-структуры (энергетическое расстояние между поверхностью металла и дном зоны проводимости диэлектрика);  $\phi_T$  — энергетическое расстояние между зонами проводимости базового полупроводника и диэлектрика;  $d_i$  — толщина диэлектрической прослойки, а выражение  $\exp(-\alpha_T\phi_T^{1/2}d_i)$  представляет собой вероятность туннелирования. Остальные обозначения в (1) — общепринятые. Согласно (1), в структурах с небольшой высотой барьера  $\phi_B$  (зоны полупроводника изогнуты вниз, и на его поверхности накапливаются неосновные носители заряда) обратный ток ограничивается скоростью генерации электронов в объеме полупроводника и аналогичен току обратно смещенного *p-n*-перехода. На рис. 3 представлена теоретически рассчитанная зависимость плотности обратного тока от напряжения при  $T = 293$  К с учетом только генерационно-рекомбинационных процессов (зависимость  $I$ ). Расчет производился в предположении локализации уровней вблизи середины запрещенной зоны базового полупроводника по формуле для резкого несимметричного перехода [13]:

$$J_{gen} = \frac{en_i d}{\tau} \frac{\sqrt{E_g/2 - eV} - \sqrt{E_g/2}}{\sqrt{\phi_0 - eV}}, \quad (3)$$

где  $d = [2\epsilon\epsilon_0(\phi_0 - eV)/e^2(N_a - N_d)]^{1/2}$  — области пространственного заряда, а  $\phi_0$  — высота барьера. При расчете время жизни неосновных носителей заряда  $\tau$  взято из [1,3], а  $\phi_0$  принималась равной  $V_0$ . Как видно из рис. 3, реально протекающий обратный ток (зависимость 3) значительно превышает теоретически рассчитанный, что свидетельствует о туннельном характере обратного тока. И действительно, обратные

ветви ВАХ в достаточно широком диапазоне обратных напряжений описываются выражением [5]:

$$J = \frac{1}{s} a_1 \left( -b_1 / \exp \sqrt{\varphi_0 - eV} \right), \quad (4)$$

где  $b_1$  — параметр, не зависящий от  $V$ . Его величина определяется параметрами контакта и видом туннельных переходов. Параметр  $a_1$  учитывает степень заполнения энергетических уровней, с которых происходит туннелирование. Более резкий рост обратного тока по сравнению с (4) при высоких  $V$  может быть связан с лавинным умножением носителей заряда вследствие процессов ударной ионизации [5]. Следовательно, в исследуемом контакте реализуется случай, когда на поверхности полупроводника накапливаются дырки. Зонная диаграмма такого контакта представлена на вставке к рис. 2. При ее построении учитывалось „старение“ поверхности моноселенида индия [6], а положение уровня Ферми в базовом полупроводнике взято из [1,3]. Предполагая, что концентрация носителей заряда в  $\text{In}_2\text{Se}_3$  близка к собственной, высота барьера  $\varphi_B$  (равная для нашего случая, в отличие от МДП-структур на основе Si, энергетическому расстоянию от поверхности металла до положения зоны проводимости на поверхности полупроводника) хорошо согласуется с величиной, определенной из фотоэлектрических измерений (рис. 2, зависимость 4). При этом энергетическое расстояние между валентными зонами InSe и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  совпадает с величиной напряжения отсечки  $V_0$ , определенной из прямой ветви ВАХ при комнатной температуре. В этом случае в прямом направлении главным является ток основных носителей заряда, туннелирующих из полупроводника в металл [5], и определяется второй экспонентой в формуле (1). При этом плотность тока насыщения прямо смещенного контакта меняется с температурой по закону  $J_0 \sim \exp(-e\varphi_B/kT)$  (рис. 1, зависимость 5), а оцененная по наклону этой зависимости высота барьера составляет  $\sim 0.58$  eV, что хорошо согласуется с  $V_0$ . Оценка толщины пленки  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в контакте Sn-p-InSe, созданном методом вакуумного напыления, производилась по формуле (1) и составляла 153 Å. При расчетах считалось, что величина  $\varphi_T$ , в отличие от Si-структур [5], есть энергетическое расстояние между положением зоны проводимости в глубине полупроводника и на его поверхности, а туннелирование происходит через прямоугольный барьер с вероятностью:  $T \cong [-2(m^*/2\pi^2\hbar^2)^{1/2}(e\varphi_T)^{1/2}d_i]$  [5]. Отметим,

что туннельная прозрачность сравнительно толстых слоев  $\text{In}_2\text{Se}_3$  дает возможность более гибко управлять параметрами МДП-структур на основе  $\text{InSe}$ .

В завершение также отметим, что даже при неоптимизированных толщинах пленки  $\text{Sn}$  и базового полупроводника отношение сигнал/шум исследуемых структур  $\geq 300$ , что делает контакт  $\text{Sn}-\text{In}_2\text{Se}_3-p\text{-InSe}$  перспективным для использования в качестве дешевого и простого в плане технологического изготовления фотодетектора для видимой и ближней ИК-области спектрального диапазона.

## Список литературы

- [1] Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 2. P. 876–888.
- [2] Катеринчук В.Н., Ковалюк М.З. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 10. С. 1–3.
- [3] Martínez-Pastor J., Segura A., Valdes J.L., Chevy A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 4. P. 1477–1483.
- [4] Материалы E-MRS Spring Meeting 2002 (Strasbourg, 2002). Book of Abstracts. P. B2–B46.
- [5] Зи С. // Физика полупроводниковых приборов: В 2 кн. / Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
- [6] Бакуменко В.Л., Чишко В.Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 10. С. 2000–2002.
- [7] Лебедев А.А., Давыдов Д.В. // ФТП. 2000. Т. 34. В. 1. С. 113–116.
- [8] Tatsuura C., Ichimura S. // II Nuovo Cimento. 1977. V. 38. N 123. P. 352–358.
- [9] Savchuk V.P., Kytsay V.B. // Thin Solid Films. 2000. V. 361–362. N 1–2. P. 124–125.
- [10] Драпак С.И., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В., Орлецкий В.Б. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 17. С. 1–8.
- [11] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 2. С. 1960–2002.
- [12] Julien C., Eddrief M., Balkanski M., Hatricraniotis E., Kambas K. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. (a) 88. N 2. P. 687–695.
- [13] Косяченко Л.А., Раренко И.М., Боднарчук О.А., Сун Вейгура // ФТП. 1999. Т. 33. В. 12. С. 1438–1442.