

Гетерофотоэлементы $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$: создание и свойства

© Г.А. Ильчук*, В.В. Кусьнэж*, Р.Ю. Петрусь*, В.Ю. Рудь[†], Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.О. Украинец*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Национальный университет „Львовська политехника“,
79013 Львов, Украина

[†] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 апреля 2006 г. Принята к печати 18 апреля 2006 г.)

Методом термообработки кристаллов $n\text{-InSe}$ в воздушной среде получены выпрямляющие фоточувствительные гетеропереходы $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$, где $n\text{-Ox}$ — собственный окисел InSe . Исследованы спектры относительной квантовой эффективности впервые полученных гетеропереходов в естественном и линейно поляризованном излучении. Показано, что в полученных гетеропереходах наблюдается широкополосная фоточувствительность и при наклонном падении линейно поляризованного излучения возникает фотоплекроизм. Обсуждается природа обнаруженного фотоплекроизма. Сделан вывод о возможностях применения изотипных структур Ox/InSe в качестве фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучений.

PACS: 73.40.Lq, 73.50.Pz, 81.40.Tv, 81.65.Mq, 85.60.Dw

1. Введение

Прямозонный полупроводник из класса соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ селенид индия InSe гексагональной модификации ($E_G = 1.25$ эВ, $T = 300$ К) принадлежит к группе алмазоподобных полупроводников, удовлетворяющих требованиям к их применению в качестве высокоэффективных радиационно стойких фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучений [1–3]. Спецификой кристаллического строения InSe является выраженная слоистость по плоскости (0001), что позволяет путем расщепления из монокристаллического слитка получать достаточно гибкие и весьма тонкие пластины с зеркально-гладкими и совершенными плоскостями с площадью до нескольких квадратных сантиметров. По этой причине именно слоистые полупроводники $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ в свое время сыграли роль модельного вещества, на котором был предложен и разработан новый тип гетеропереходов, получаемых методом посадки на прямой оптический контакт двух различных полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ — InSe и GaSe [4]. При этом, как правило, использовались свежие зеркальные сколы слоистых веществ, что и обеспечивало получение достаточно качественных фотопреобразователей с низкой концентрацией дефектов на границе сопряжения различных по составу или типу проводимости полупроводников. Однако со временем становится все более очевидным, что такой метод сопряжения компонент гетерофотоэлемента не может обеспечить реализации высокого потенциала в области применения слоистых полупроводников для изготовления фотопреобразователей. Поэтому реальные надежды на практическое применение вызвало обнаружение возможности получения из InSe монокристаллических анизотипных гетеропереходов $n\text{-Ox}/p\text{-InSe}$ с максимальной токовой чувствительностью ~ 0.2 А/Вт [5], где $n\text{-Ox}$ — собственный окисел InSe .

Данная работа посвящена получению изотипных гетерофотоэлементов $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ и первым исследованиям их фотоэлектрических свойств.

2. Методы изготовления образцов

Для получения гетеропереходов применялись электрически однородные сколотые монокристаллические пластины InSe n -типа проводимости с концентрацией свободных электронов $\sim 10^{14}$ см⁻³ при $T = 300$ К. Монокристаллические слитки $n\text{-InSe}$ выращивались направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии расплава InSe при вертикальном расположении кварцевого тигля, внутренняя поверхность которого для предотвращения взаимодействия расплава с кварцем графитизировалась. Образцы также изготавливались парофазным методом.

Монокристаллические пластины $n\text{-InSe}$ с толщиной около 50 мкм легко получались скалыванием слитка на воздухе. Средние размеры пластин составляли $\sim 0.05 \times 10 \times 10$ мм. Обе плоскости пластины, как правило, были зеркально-гладкими и не нуждались в какой-либо дополнительной обработке.

В процессе установления влияния условий термообработки на пластины $n\text{-InSe}$ было показано, что при их термообработке в нормальной воздушной среде на обеих плоскостях (0001) возникают тонкие интерференционные пленки ($d_l = 0.5$ мкм). Окраска этих пленок в зависимости от параметров процесса термообработки изменялась от светло-желтой до темно-лиловой, а сами пленки обладали высокой адгезией по отношению к поверхностям (0001) InSe . Контрольные режимы термообработки пластин $n\text{-InSe}$ в вакуумированных ампулах ($\sim 10^{-3}$ Па), идентичных режимам термообработки в воздушной среде, не вызывали каких-либо визуальных изменений на поверхности пластины $n\text{-InSe}$. Все пленки,

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

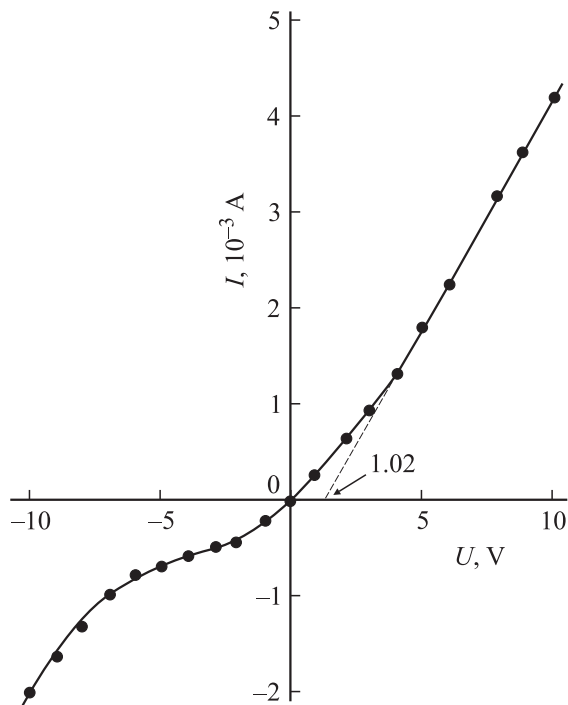


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода *n-Ox/n-InSe* при $T = 300$ К.

полученные термообработкой пластин в воздухе, как и исходные кристаллы, имели электронный тип проводимости, на несколько порядков более низкое относительно исходного состояния поверхностное сопротивление, которое практически не зависело от температуры в области $T \approx 80\text{--}400$ К. Следует указать, что термообработка пластин *n-InSe* в вакууме не изменяла тип проводимости пластин, а их поверхностное сопротивление и характер его температурной зависимости практически не изменились относительно исходного состояния. С учетом этих результатов можно полагать, что термообработка *n-InSe* в воздушной среде вызывает образование в приповерхностной области исходных пластин *InSe* тонких пленок собственного окисла *n-Ox*.

Путем расщепления на воздухе прошедших термообработку пластин *n-InSe* с покрывающей их пленкой окисла *Ox* удастся воспроизводимо получать две пластины с толщинами около $10\text{--}20$ мкм каждая, причем теперь такая пластина представляет собой образованную после взаимодействия *InSe* с воздушной средой пленку *n-Ox* на плоскости (0001) пластины *n-InSe*. В качестве омического контакта к *n-InSe* и пленке окисла применялся чистый индий.

3. Вольт-амперные характеристики

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что все полученные изотипные гетеропереходы *n-Ox/n-InSe* обнаруживают небольшое, но четко выраженное выпрямление. Такая особенность счи-

тается характерной для изотипных структур [6,7]. Типичная ВАХ одного из полученных гетеропереходов приведена на рис. 1. Пропускное направление в них всегда соответствовало положительной полярности внешнего смещения на пленке *n-Ox*. При напряжениях $|U| \approx 2$ В в лучших из полученных гетеропереходов *n-Ox/n-InSe* коэффициент выпрямления не превышает ~ 2 .

С ростом напряжения $U > 4$ В в пропускном направлении темновой ток обычно подчиняется линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (1)$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 1.2$ В, а остаточное сопротивление $R_0 \approx 1.7\text{--}3$ Ом при $T = 300$ К. В диапазоне прямых и обратных смещений $|U| \approx 0.5\text{--}10$ В ток в полученных гетеропереходах следует степенной зависимости $I \approx U^m$, где показатель степени $m \approx 1$. Близость показателя к 1 может быть обусловлена тунелированием носителей заряда или проявлением токов, ограниченных пространственным зарядом, в режиме насыщения скорости дрейфа носителей заряда [8,9]. Сравнительно высокие значения обратных токов и их рост с напряжением могут быть вызваны также несовершенствами периферии в созданных структурах. К тому же следует подчеркнуть, что выраженная склонность *InSe* к легкому расщеплению по плоскости спайности (0001) сильно осложняет обработку торцевой части пластин *InSe*.

4. Эффективность фотопреобразования

При освещении полученных гетеропереходов естественным излучением, причем независимо от локализации светового зонда (диаметром ~ 50 мкм) вдоль их фоточувствительной поверхности, проявляется фотовольтаический эффект, полярность которого отвечает направлению выпрямления. Для полученных изотипных структур *n-Ox/n-InSe*, образующихся при взаимодействии *InSe* с воздушной средой, пленка окисла всегда заряжается положительно, а знак фотонапряжения сохраняется во всей спектральной области фоточувствительности таких структур. Для лучших гетеропереходов фотонапряжение холостого хода достигало $V_{oc} \approx 20$ мВ, а фототок короткого замыкания составлял $I_{sc} \approx 0.1$ мА при освещении со стороны пленки окисла светом лампы накаливания мощностью ~ 100 мВт/см². Максимальная вольтовая фоточувствительность изотипных гетеропереходов равна $S_V^m \approx 500$ В/Вт при $T = 300$ К.

На рис. 2 представлены типичные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$, определенной как отношение фототока короткого замыкания I_{sc} к числу падающих фотонов, в зависимости от геометрии фоторегистрации. Из рис. 2 следует, что длинноволновый край спектров $\eta(\hbar\omega)$ при обеих геометриях освещения (кривые 1 и 2) подчиняется экспоненциальному закону и практически не

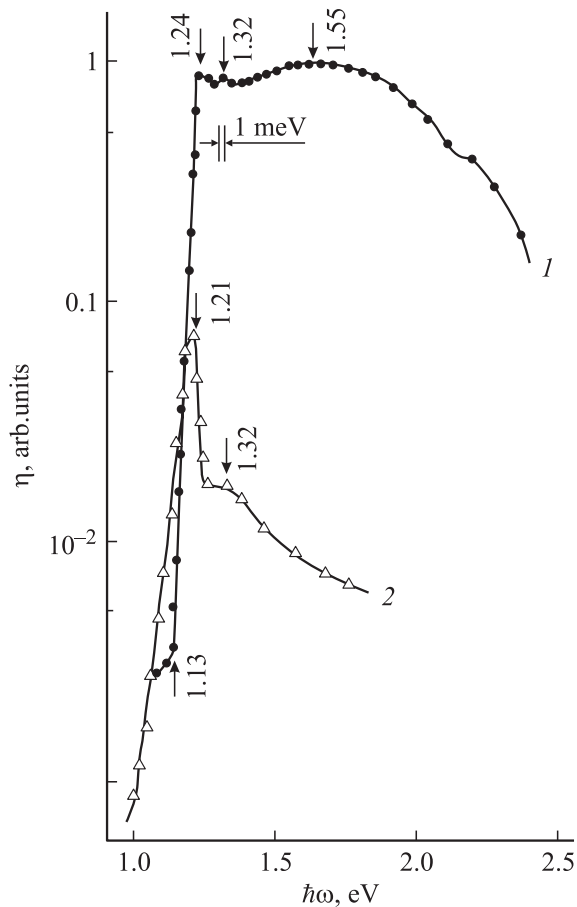


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ гетероперехода $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ при $T = 300\text{ K}$ в зависимости от геометрии освещения естественным излучением: 1 — освещение со стороны пленки окисла, 2 — со стороны $n\text{-InSe}$. Стрелками указано энергетическое положение спектральных особенностей.

различается. Характерно, что величина его крутизны $S = \partial(\ln \eta)/\partial(\hbar\omega) \approx 60\text{ эВ}^{-1}$ и отвечает прямым межзонным переходам в InSe [10], а энергетическое положение длинноволнового края спектра соответствует ширине запрещенной зоны InSe [11]. Из рис. 2 также видно, что при энергии фотонов $\hbar\omega > 1.21\text{ эВ}$ (кривая 2) наступает резкий коротковолновый спад fotocувствительности гетеропереходов $\text{Ox}/n\text{-InSe}$ при их освещении со стороны пластины InSe , что вызвано быстрым возрастанием поглощения излучения в толще полупроводника с наступлением прямых переходов. Это сопровождается быстрым удалением зоны фотогенерированных пар от активной области гетероперехода, что и обуславливает наблюдаемый резкий спад фототока, а также полную ширину спектра $\eta(\hbar\omega)$ на его полувысоте $\delta_{1/2}$, так что при толщинах подложек $d \approx 20\text{--}30\text{ мкм}$ эта величина составляет $\delta_{1/2} \approx 60\text{ мэВ}$.

С переходом к освещению гетеропереходов со стороны пленки окисла $n\text{-Ox}$ спектры $\eta(\hbar\omega)$ становятся широкополосными и происходит возрастание ширины

до $\delta_{1/2} \approx 900\text{ мэВ}$ (кривая 1 на рис. 2). Максимальная fotocувствительность всех полученных гетеропереходов $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ достигается при $\hbar\omega_{\text{max}} \approx 1.55\text{ эВ}$, т.е. лежит в глубине фундаментального поглощения InSe . Это обстоятельство не противоречит предположению об образовании на наружной поверхности пластины InSe (прошедших термообработку в нормальной воздушной среде) тонкой пленки широкозонного окисла In_2O_3 , что согласуется с выводами [5], где коротковолновый спад при $\hbar\omega \approx 3.2\text{ эВ}$ связывается с межзонным поглощением в пленке In_2O_3 . В изученных в данной работе изотипных структурах Ox/InSe коротковолновый спад η проявляется уже начиная с энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.8\text{ эВ}$ (рис. 2, кривая 2). Подобные особенности в спектрах фотопроводимости выдержанных на воздухе пластины InSe известны [12], и такое совпадение позволяет считать, что спад η действительно связан с взаимодействием InSe с кислородом. Четкие особенности в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega_1 \approx 1.24\text{ эВ}$ и $\hbar\omega_2 \approx 1.32\text{ эВ}$ (рис. 2, кривая 1) наблюдались практически во всех полученных гетеропереходах Ox/InSe и коррелируют с наблюдавшимися ранее в спектрах оптического поглощения InSe , когда тонкая структура приписывалась экситонным особенностям [4,11]. Следовательно, есть основания полагать, что интерфейс в изготовленных нами гетеропереходах $\text{Ox}/n\text{-InSe}$ достаточно совершенный.

5. Поляризационные измерения

Поскольку кристаллы InSe имеют гексагональную структуру и обладают положительным естественным фотоэффектом [2], большой интерес представляют поляризационные измерения спектров fotocувствительности гетеропереходов Ox/InSe . С этой целью в данной работе изучались спектры $\eta(\hbar\omega)$ при освещении структур линейно поляризованным светом. В случае, когда вектор электрического поля световой волны \mathbf{E} лежал в плоскости падения излучения, регистрировался фототок короткого замыкания I_p и вычислялась эффективность преобразования $\eta_p \propto I_p$. При векторе \mathbf{E} , параллельном плоскости падения, измерялся фототок короткого замыкания I_s и рассчитывалась величина $\eta_s \propto I_s$.

На рис. 3 представлены типичные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования структур $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ η_p , η_s от угла падения Θ линейно поляризованного излучения на их приемную плоскость при $\hbar\omega = \text{const}$. Оказалось, что во всей области fotocувствительности таких гетеропереходов фототок короткого замыкания I_p превышает фототок I_s . Соотношение $I_p > I_s$ и, следовательно, $\eta_p > \eta_s$ выполняется во всей области углов падения излучения $0 \leq \Theta \leq 90^\circ$ (рис. 3, a, b , кривые 1 и 2). Экспериментальные угловые зависимости η_p и η_s находятся в качественном соответствии с зависимостями, ожидаемыми из соотношений Френеля [13].

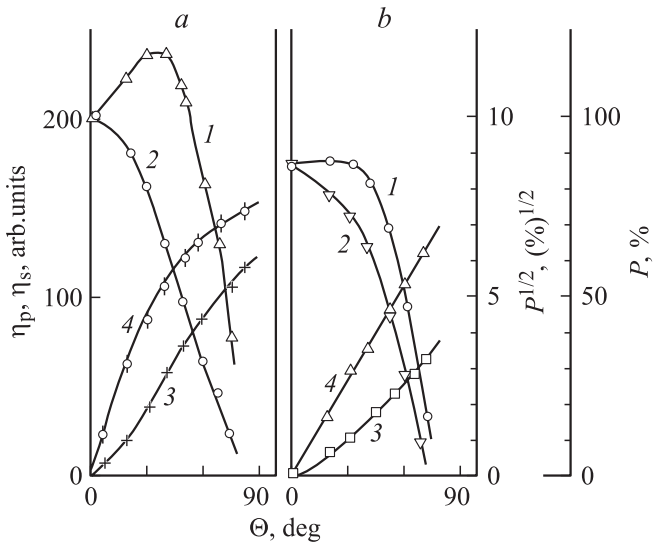


Рис. 3. Зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η_p (1) и η_s (2) и коэффициента фотоплеохроизма P (3) и $P^{1/2}$ (4) от угла падения излучения Θ на приемную плоскость гетероперехода $n\text{-Ox}$ при $T = 300$ К. Энергия падающих фотонов $\hbar\omega$, эВ: $a - 1.24$, $b - 1.77$.

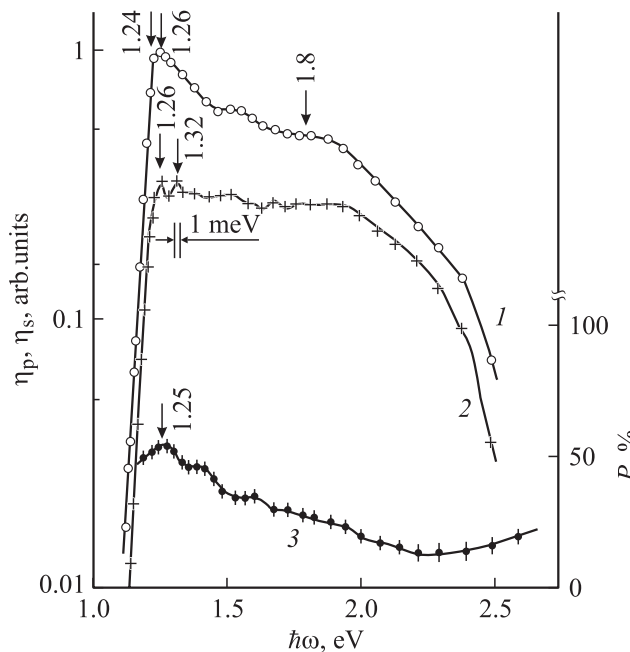


Рис. 4. Спектры $\eta(\hbar\omega)$ (1 — η_p , 2 — η_s) и спектр коэффициента фотоплеохроизма $P(\hbar\omega)$ при $\Theta = 70$ (кривая 3) для гетероперехода $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ в линейно поляризованном излучении.

Обратимся теперь к рассмотрению угловых зависимостей коэффициента фотоплеохроизма P (рис. 3, a и b , кривые 3). Из них видно, что коэффициент фотоплеохроизма во всей области фоточувствительности гетеропереходов Ox/InSe при их освещении вдоль нормали к приемной плоскости Ox , компланарной с плоскостью

скола (0001) InSe , равен нулю. Это обстоятельство дает основание сделать важный вывод о том, что естественный фотоплеохроизм в таких гетеропереходах отсутствует, из-за того что свет распространяется в слоистом кристалле InSe вдоль изотропного направления [0001]. С ростом угла падения излучения Θ коэффициент наведенного фотоплеохроизма структур на изотропных полупроводниках подчиняется соотношению [14]

$$P \propto \Theta^2. \quad (2)$$

Именно такой закон обнаруживается в полученных структурах Ox/InSe в коротковолновой спектральной области при $\hbar\omega \gtrsim 1.55$ эВ (рис. 3, b , кривая 4). Это позволяет связывать наблюдаемый фотоплеохроизм с оптическими процессами на границе воздух/окисел.

В длинноволновой спектральной области фоточувствительности гетеропереходов при $\hbar\omega < 1.5$ эВ фотоплеохроизм P растет по величине и вблизи $\hbar\omega \approx 1.25$ эВ достигает своего максимума: $P_{\max} \approx 52\%$ (рис. 4, кривая 3). С учетом того, что с ростом Θ компонента η_p увеличивается при $\Theta < 30^\circ$ (кривая 1 на рис. 3, a), есть основания считать, что максимум положительного фотоплеохроизма P_{\max} в спектре $P(\hbar\omega)$ обеспечивается как ростом Θ , так и увеличением вклада в суммарный фотоплеохроизм его наведенной компоненты [14]. Следует подчеркнуть, что проявление максимального положительного фотоплеохроизма в гетеропереходе Ox/InSe находится в соответствии со свойственной структурам на анизотропных полупроводниках закономерностью, связанной с селективным характером естественного фотоплеохроизма в таких структурах, что в итоге приводит к достижению максимального значения коэффициента естественного фотоплеохроизма вблизи ширины запрещенной зоны полупроводников, как, например, в случае соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ [15]. Типичная спектральная зависимость фотоплеохроизма гетероперехода Ox/InSe при $\Theta = \text{const}$ (рис. 4, кривая 3) соответствует рассмотренной выше интерпретации.

6. Заключение

Таким образом, путем термообработки кристаллов $n\text{-InSe}$ в воздушной среде впервые получены изотипные гетеропереходы $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$, в которых обнаружены выпрямление и фотовольтаический эффект. Установлено, что при наклонном падении излучения на приемную плоскость гетеропереходов $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ имеет место конкуренция естественного и наведенного фотоплеохроизма. Сделан вывод о возможностях применения полученных изотипных гетеропереходов в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучений.

Работа поддержана программой РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [2] Н.М. Мехтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. ФТП, **12**, 1566 (1978).
- [3] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкая, З.Д. Ковалюк. ФТП, **38**, 566 (2004).
- [4] В.Л. Бакуменко, В.Ф. Чишко. ФТП, **11**, 2000 (1977).
- [5] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Письма ЖТФ, **18** (12), 70 (1992).
- [6] V.L. Sharma, R.K. Purochit. *Semiconductor Heterojunctions* (N.Y., Pergamon Press, 1974).
- [7] Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.Н. Бекимбетов, Н.А. Украинец. ФТП, **34** (8), 1099 (2000).
- [8] E. Hernandez. Cryst. Res. Technol., **13**, 385 (1998).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] F. Adduci, M. Ferrara, P. Fantalino, A. Cingolani, A. Minafra. Phys. Status. Solidi A, **15**, 303 (1973).
- [11] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Ф. Чишко. ФТП, **10**, 1045 (1976).
- [12] С.И. Драпак, М.О. Воробец, З.Д. Ковалюк. ФТП, **39**, 633 (2005).
- [13] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981).
- [14] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 513 (1999).
- [15] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 1921 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

n-Ox/n-InSe heterophotoelements: creation and properties

G.A. Il'chuk*, V.V. Kusznezh*, R.Yu. Petrus'*,
V.Yu. Rud'+, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, V.O. Ukrainets*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* National University L'vivska Politekhnik,
79013 L'viv, Ukraine

+ St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The *n-Ox/n-InSe* photosensitive heterojunctions with rectifying properties were fabricated by a thermal treatment of *n-InSe* crystals in air conditions. Spectra of relative quantum efficiency dependences for the unpolarized and linearly-polarized light for the first time fabricated heterophotoelements were investigated. It is shown that in created heterojunctions is observed wide-band photosensitivity and the photopleochroism spectral dependence for the oblique of incidence of linearly-polarized light. The nature of the discovered photopleochroism phenomena was discussed. Conclusion about the possibility of applications of the *Ox/InSe* heterostructures as photoconverters of both unpolarized and the linearly-polarized light were proposed.