

Фотоэлектрические свойства структур In/In₂Se₃

© Г.А. Ильчук⁺, В.В. Кусьнэж⁺, Р.Ю. Петрусь⁺, В.Ю. Рудь^{*†}, Ю.В. Рудь, 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 27 апреля 2006 г. Принята к печати 10 мая 2006 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава, близкого по составу к стехиометрическому, а также парофазным методом выращены кристаллы In₂Se₃ гексагональной модификации, и впервые созданы барьеры Шоттки In/*n*-In₂Se₃, фоточувствительные в широкой области энергий падающих фотонов 1–3.8 эВ при 300 К. Изучен характер межзонного фотоактивного поглощения, оценены высота энергетического барьера и энергии межзонных оптических переходов. Сделан вывод о возможностях применения выращенных кристаллов в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

PACS: 71.20.Nr, 73.40.Ns, 73.50.Pz

Алмазоподобные полупроводниковые соединения, образующиеся при межатомном взаимодействии на квазибинарном разрезе A₂^IC^{VI}–B₂^{III}C₃^{VI}, уже стали объектом интенсивно проводимых исследований в связи с открывающимися новыми возможностями применения этих своеобразных веществ в полупроводниковой оптике и фотоэлектронике [1–4]. Анализ возможных схем межатомного взаимодействия по указанному квазибинарному разрезу уже позволил предсказать целый ряд позиционно-упорядоченных химических соединений с единой формулой A^IB_{2*n*+1}^{III}C_{3*n*+2}^{VI}, общим для которых является присутствие стехиометрических вакансий [5,6]. Сведения о функциональных свойствах веществ, на которых построен квазибинарный разрез A₂^IC^{VI}–B₂^{III}C₃^{VI}, в настоящий период сильно ограничены [4,7]. Для дальнейшего более глубокого анализа межатомного взаимодействия в рассматриваемой системе A₂^IC^{VI}–B₂^{III}C₃^{VI} постановка экспериментальных исследований взаимодействия атомов различной природы в присутствии стехиометрических вакансий представляется крайне актуальной.

Настоящая работа посвящена исследованиям фотоэлектрических явлений одного из представителей этого типа сложных соединений — In₂Se₃ и получению первых фоточувствительных структур на основе бинарного соединения In₂Se₃.

1. Монокристаллы бинарного соединения In₂Se₃ получены методом направленной кристаллизации расплава этого вещества, близкого по составу к стехиометрическому, при вертикальном расположении кварцевого тигля с графитизированной внутренней поверхностью, а также парофазным методом. Селен в навеску компонент вводился с избытком, который обеспечивал подавление диссоциации In₂Se₃. Кристаллы, выращенные по разработанному режиму, были однофазными, и их состав отвечал формульному. Дифрактометрические рентгеновские измерения показали, что выращенные кристал-

лы имеют гексагональную структуру и обладают ярко выраженной спайностью по плоскости (0001), что и позволяет легко отщеплять пластинки с зеркальными плоскостями. Кристаллы In₂Se₃ имели темно-серый цвет и внешне были подобны InSe. Однако качество поверхности сколотых пластин In₂Se₃ оказалось значительно ниже по сравнению с кристаллами InSe.

Полученные монокристаллы In₂Se₃ согласно знаку термоэдс имели проводимость *n*-типа, и их удельное сопротивление для образцов из одного и того же слитка лежало в пределах $\rho = 10^7$ – 10^8 Ом·см при температуре $T = 300$ К. В проходящем интегральном свете от лампы накаливания при толщинах ~ 0.1 мм пластины In₂Se₃ имели темно-красный цвет.

Температурная зависимость удельного сопротивления (ρ) одного из исследованных образцов In₂Se₃ приведена на рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ следовали, как правило, характерному для алмазоподобных полупроводников

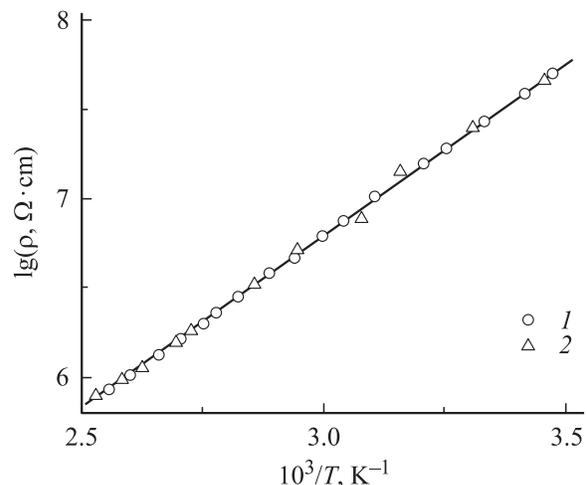


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления кристалла *n*-In₂Se₃: 1 — нагрев образца, 2 — охлаждение.

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

экспоненциальному закону

$$\rho = \rho_0 \exp(E_D/kT), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, а E_D — энергия активации донорных центров, определяющих сопротивление кристаллов в исследованном интервале температур.

Для полученных кристаллов энергия активации доминирующих дефектов решетки оценивалась в предположении сильной компенсации доноров акцепторными центрами и составляла $E_D \approx 0.4$ эВ [8]. Природа глубоких уровней в этих кристаллах пока не известна и предположительно может быть приписана собственным точечным дефектам решетки, обусловленным отклонениями состава от стехиометрии In_2Se_3 . Оценка концентрации и холловской подвижности электронов по результатам первых измерений коэффициента Холла и удельной электропроводности в полученных кристаллах $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ показывает, что концентрация свободных электронов $n \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$, а их подвижность $\mu_n \approx 50 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 300 \text{ К}$.

На однородных кристаллах $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ создавались поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/\text{In}_2\text{Se}_3$ нанесением методом вакуумного термического напыления чистого индия на свежесколотую зеркальную плоскость In_2Se_3 (0001). Как показали измерения стационарных вольт-амперных характеристик, полученные структуры $\text{In}/\text{In}_2\text{Se}_3$ обнаруживают четкое выпрямление, причем пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на полупроводнике, а при освещении структур воспроизводимо возникает фотовольтаический эффект и полупроводник заряжается отрицательно. Фоточувствительность полученных барьеров $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ всегда выше при освещении со стороны барьерного контакта, а максимальная вольтовая фоточувствительность в лучших структурах достигает $S_V^m \approx 100 \text{ В/Вт}$ при $T = 300 \text{ К}$.

На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ одной из структур $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ при двух геометриях ее освещения. Характерно, что в длинноволновой области, при энергиях фотонов $\hbar\omega < 1.8$ эВ, вид зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ оказывается близким, что свидетельствует об одинаковом характере фотоактивного поглощения. В области энергий фотонов $\hbar\omega \gtrsim 1.8$ эВ при освещении структур со стороны полупроводника наступает резкий коротковолновый спад фоточувствительности, вызванный по мере роста $\hbar\omega$ постепенным удалением слоя фотогенерированных пар от активной области структуры на расстоянии, превышающие длину диффузионного смещения носителей заряда в In_2Se_3 . По этой причине фоточувствительность барьеров $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ в условиях освещения со стороны полупроводника при $\hbar\omega \approx 2$ эВ практически исчезает (рис. 2, кривая 2). При освещении структуры со стороны барьерного контакта при $\hbar\omega > 1.8$ эВ фоточувствительность, напротив, начинает снова резко возрастать до $\hbar\omega \approx 2$ эВ, а в дальнейшем вплоть до $\hbar\omega \approx 3.8$ эВ сохраняется на высоком

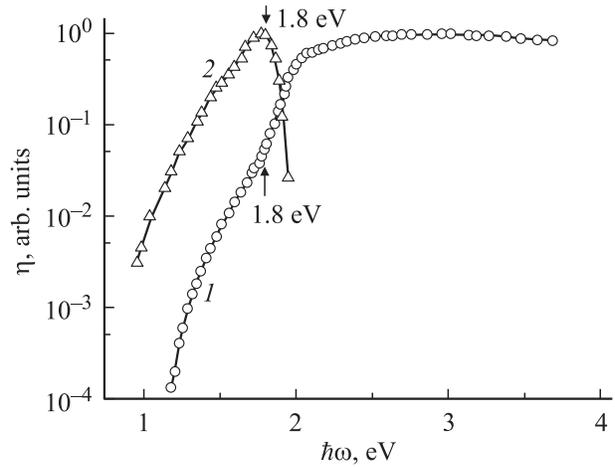


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ в неполяризованном излучении при $T = 300 \text{ К}$. 1 — освещение со стороны пленки индия, 2 — освещение со стороны In_2Se_3 .

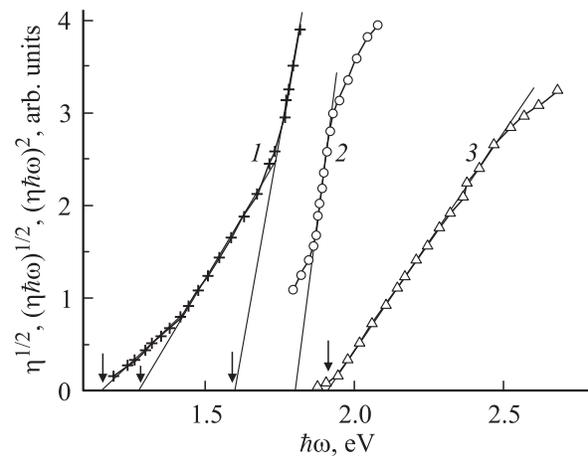


Рис. 3. Зависимости $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1), $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (2) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (3) при $T = 300 \text{ К}$.

уровне (рис. 2, кривая 1), т.е. спектр становится широкополосным. Это свидетельствует о высокой эффективности собирания фотогенерированных пар и подавления поверхностной рекомбинации в полученных барьерах $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$. Действительно, полная ширина на половине амплитуды интенсивности спектральной полосы фоточувствительности полученных структур при их освещении со стороны подложки $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ $\delta_{1/2} \approx 0.2$ эВ, тогда как при переходе к их освещению со стороны барьерного слоя In (толщиной ~ 0.5 мкм) происходит сильное увеличение ширины полосы до $\delta_{1/2} \approx 2$ эВ (рис. 2).

Результаты анализа экспериментальных спектров фоточувствительности для типичной структуры $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ с позиций теории межзонного оптического поглощения в однородных полупроводниках и фотозлектрических процессов в барьерах Шоттки [9,10] представлены на рис. 3. Длинноволновая часть спектров $\eta(\hbar\omega)$ при

$\hbar\omega < 1.8$ эВ в координатах $(\eta)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ содержит несколько прямолинейных участков (рис. 3, кривая 1), и соответственно экстраполяция $(\eta)^{1/2} \rightarrow 0$ приводит к определению ряда значений высоты потенциального барьера $\varphi_B \approx 1.59, 1.23, 1.14$ эВ. Это обстоятельство, предположительно, может быть связано со сложной структурой энергетического спектра анизотропного кристалла In_2Se_3 , кристаллическое расщепление уровней в котором зависит от кристаллографического направления. К настоящему времени исследования анизотропии зонного спектра кристалла In_2Se_3 , для которого известен ряд модификаций [4], пока не проводились, и более определенный анализ длинноволнового края $\eta(\hbar\omega)$ пока не возможен. Из рис. 3 (кривые 2 и 3) видно, что в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ спектры fotocувствительности обнаруживают прямолинейные участки, которые с позиций существующих представлений [9] могут быть приписаны непрямым и прямым межзонным оптическим переходам в In_2Se_3 . Ширина запрещенной зоны для не прямых переходов, полученная в результате экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$, составляет $E_G^{\text{ind}} \approx 1.79$ эВ (рис. 3, кривая 2), а экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ позволяет оценить значение ширины запрещенной зоны для прямых переходов — $E_G^{\text{d}} \approx 1.9$ эВ при $T = 300$ К.

Таким образом, методом направленной кристаллизации из близкого к стехиометрии данного соединения расплава выращены гексагональные кристаллы $n\text{-In}_2\text{Se}_3$, проводимость которых определяется донорами с энергией активации $E_D \approx 0.4$ эВ. Созданы fotocувствительные барьеры Шоттки $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$, и изучены спектры квантовой эффективности фотопреобразования в области 1–3.8 эВ. Обсуждаются основные механизмы fotocувствительности полученных структур. Оценены высота энергетического барьера в структурах $\text{In}/\text{In}_2\text{Se}_3$ и ширина запрещенной зоны In_2Se_3 для не прямых и прямых межзонных переходов. Полученные барьеры Шоттки представляют интерес для использования в тонкопленочных солнечных элементах и широкополосных фотопреобразователях оптических излучений.

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

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., ЛГУ, 1963).
- [2] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 805 (1999).
- [3] И.В. Боднар, Е.Ф. Дмитриева, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ЖТФ, **75** (3), 84 (2005).
- [4] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [5] G. Martin, R. Marques, R. Guevara. Jap. J. Appl. Phys., **39** (1), 44 (2000).

- [6] S.B. Tsang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. Phys. Rev. B, **57**, 9642 (1998).
- [7] S.H. Wei, S.B. Tsang, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **72**, 3199 (1998).
- [8] Д. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [10] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoelectrical properties of $\text{In}/\text{In}_2\text{Se}_3$ structures

G.A. Il'chuk⁺, V.V. Kusnez⁺, R.Yu. Petrus⁺⁺,
V.Yu. Rud^{*}, Yu.V. Rud', V.O. Ukrainets⁺

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

⁺ National University „Lvivska Politehnika“,
79013 Lviv, Ukraine

^{*} St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The In_2Se_3 hexagonal modifications of single crystals were grown. For the first time the In_2Se_3 Schottky barriers have been obtained. They are photosensitive to incident photons in a wide energy region 1–3.8 eV at $T = 300$ K. The nature of the interband photoactive absorption is investigated. Approximated values of the height of the energy barrier, the energy of interband optical transitions are given. Single crystals grown can be applied in wide band photoconvertors of the mighty radiation.