

# Электрические свойства монокристаллов $\text{In}_2\text{Se}_3$ и фоточувствительность барьеров Шоттки $\text{Al}/\text{In}_2\text{Se}_3$

© И.В. Боднарь, Г.А. Ильчук\*, Р.Ю. Петрусь\*, В.Ю. Рудь<sup>†</sup>, Ю.В. Рудь\*, М. Сергинов<sup>‡</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

\* Национальный университет „Львівська Политехніка“,  
79013 Львов, Украина

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> Туркменский государственный университет,  
744000 Ашхабад, Туркмения

(Получена 25 декабря 2008 г. Принята к печати 9 февраля 2009 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  диаметром 14 и длиной  $\sim 40$  мм. Определен состав полученных монокристаллов и их кристаллическая структура. На выращенных монокристаллах проведены измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и постоянной Холла ( $R$ ) и созданы первые барьеры Шоттки  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ . В новых структурах обнаружены выпрямление и фотовольтаический эффект. На основании исследований спектров фоточувствительности структур  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  определены характер межзонных переходов и значения ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Сделан вывод о возможностях применения новых структур при создании широкополосных фотопреобразователей оптических излучений.

PACS: 61.10.-i, 61.82.Fk

Особенности межатомного взаимодействия на квазибинарном разрезе  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$  привели к получению тонкопленочных солнечных элементов на основе образующихся при этом различным образом позиционно-упорядоченных алмазоподобных фаз  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_{2n+1}^{\text{III}}\text{C}_{3n+2}^{\text{VI}}$ , открывающих новые перспективы использования их в полупроводниковой фотоэлектронике [1–3]. Сведения о физических параметрах таких фаз и, в частности,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  весьма противоречивы [4,5].

Настоящая работа направлена на исследования эффектов переноса в бинарном соединении  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и разработку новых фоточувствительных структур на его основе.

## 1. Методика выращивания монокристаллов

Монокристаллы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена). Элементарные компоненты — индий и селен чистотой  $< 99.9998\%$ , взятые в соотношениях, соответствующих химическому соединению, загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. Снизу к наружной ампуле приваривали кварцевый стержень, используемый в качестве держателя, который присоединяли к вибратору. После вакуумирования ампулы ее помещали в однозонную вертикальную печь с заданным температурным градиентом. Температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до  $1000-1020$  К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением вибрации.

Затем с той же скоростью температуру повышали до  $1190-1200$  К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при  $970$  К в течение 150 ч. Полученные монокристаллы имели диаметр  $\sim 14$  и длину  $\sim 40$  мм.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-SX100“. Относительная погрешность определения концентрации каждого из компонентов составляла  $\pm 5\%$ . Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ( $\text{In}:\text{Se} = 40.32:59.68$  ат%) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте ( $\text{In}:\text{Se} = 40.0:60.0$  ат%) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках выращенного слитка, что свидетельствует об однородности выращенных кристаллов.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматическом управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания монокристаллов с последующим пресованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при  $650$  К в течение  $\sim 2$  ч.

<sup>†</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru

На полученных рентгеновских дифрактограммах соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$  обнаружены индексы отражения, характерные для гексагональной структуры. По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым определяли параметры элементарной ячейки. Для указанного соединения они равны  $a = 7.112 \pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $c = 11.337 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , что удовлетворительно согласуется с имеющимися данными [4].

## 2. Электрические свойства монокристаллов $\text{In}_2\text{Se}_3$

Удельная электропроводность ( $\sigma$ ) и постоянная Холла ( $R$ ) измерялись на образцах в форме параллелепипеда со средними размерами  $\sim 0.2 \times 2.0 \times 10.0 \text{ мм}$ , поверхность которых подготавливалась шлифовкой на абразивных порошках, размер зерна в которых последовательно снижался от 10 до 5 мкм, а затем обрабатывались в полирующем травителе. В качестве омических контактов были выбраны сварные в электрическом разряде между платиновыми проводниками (диаметр  $\sim 20 \text{ мкм}$ ). Однородность образцов для гальваномагнитных измерений контролировалась также путем измерений значений  $\sigma$  и  $R$  на разных парах потенциальных точечных зондов. Температурная зависимость  $\sigma$  и  $R$  исследовалась на образцах, для которых разброс значений  $\sigma$  и  $R$  был ниже 20%, что снижало ошибку при измерении холловской подвижности носителей заряда. Проводимость и холловское напряжение измерялись обычным методом постоянного тока в слабых электрическом и магнитном полях ( $E \lesssim 10 \text{ В/см}$ ,  $H \lesssim 10 \text{ кГс}$ ) с использованием электрометрического усилителя VA-J-51. В исследованных диапазонах температур, электрических и магнитных полей для измеренных кристаллов оказались типичными: а) линейная зависимость холловской эдс от величины магнитного поля и б) отсутствие зависимости продольного сопротивления от электрических полей, что демонстрирует выполнение критериев слабых полей.

На рис. 1 представлены типичные зависимости  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  для кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости в интервале температур 295–410 К. Из рис. 1 видно, что в исследованном интервале температур значение  $R$  монотонно возрастает, а  $\sigma$  снижается по мере понижения температуры. Эта закономерность свидетельствует о том, что в исследованной области температур наблюдается обычная примесная проводимость, связанная с ионизацией электронов с донорных центров одного сорта. Из рис. 1 также следует, что  $\lg R^{-1} \propto T^{-1}$ . Поскольку состояние технологии выращивания кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  пока не дает возможности заранее судить о степени компенсации, указанная закономерность  $\lg R^{-1} \propto T^{-1}$  может служить основанием для предположения о том, что в исследованной области температур концентрация свободных электронов остается намного ниже из-

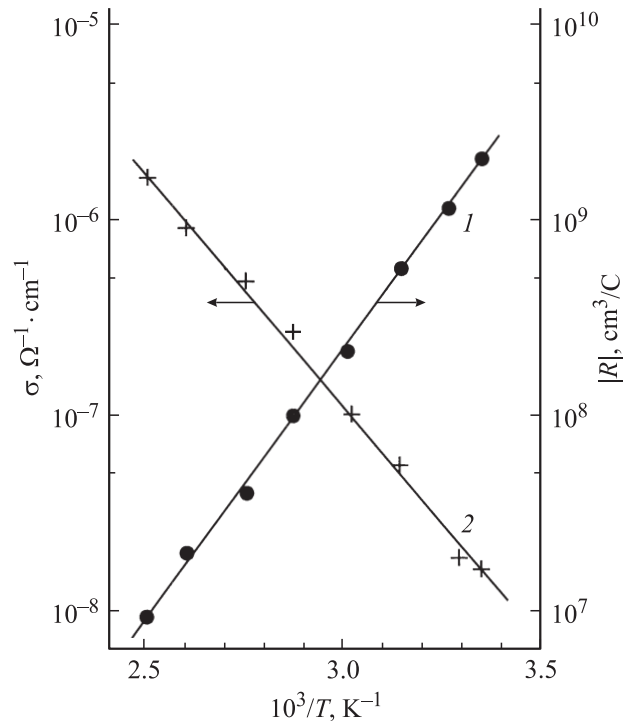


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла (кривая 1) и удельной проводимости (кривая 2) в монокристаллах  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  (образец 7n).

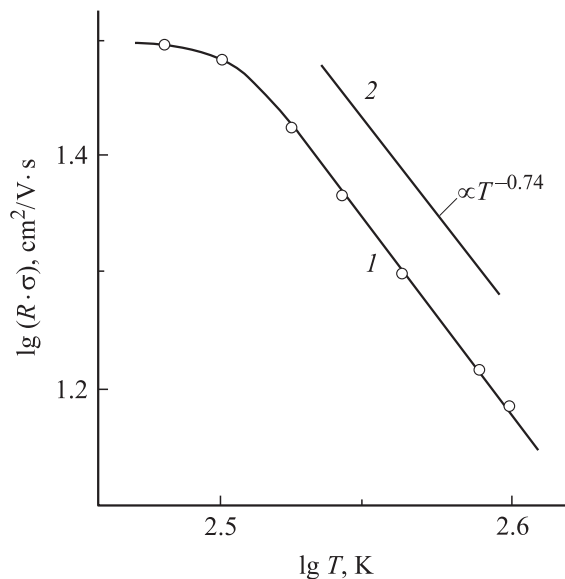


Рис. 2. Температурная зависимость холловской подвижности электронов в монокристаллах  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  (кривая 1, образец 7n) и расчетная зависимость  $R \cdot \sigma \propto T^{-0.74}$  (кривая 2).

быточной плотности доноров и компенсирующих их акцепторов ( $n \ll N_A < N_D$ ). В случае невырожденного газа носителей заряда и одного донорного уровня, если пренебречь влиянием возбужденных состояний, для определения энергии активации доноров  $E_D$  можно

воспользоваться соотношением [6]

$$n = 2 \frac{N_D - N_A}{N_A} \frac{N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $N_V$  — плотность состояний,  $g$  — фактор вырождения,  $k$  — постоянная Больцмана.

Анализ результатов  $R(T)$  с помощью выражения (1) позволил определить величину  $E_D \approx 0.47$  эВ для полученных кристаллов  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ . Из рис. 2 (кривая 2) видно, что для исследованных кристаллов характерен спад холловской подвижности электронов с ростом температуры по закону  $\mu \propto T^{-\alpha}$ , где  $\alpha \approx 0.74$ . Это обстоятельство дает основание предположить, что подвижность электронов в кристаллах  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  при  $T > 300$  К ограничивается в основном рассеянием на колебаниях кристаллической решетки [7,8].

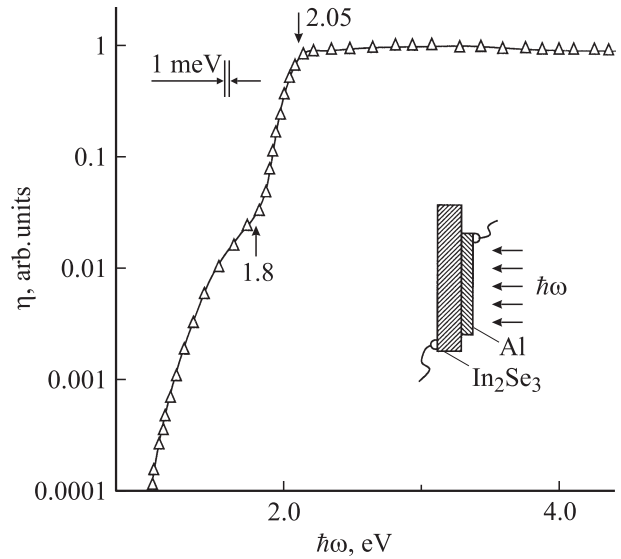
В связи с тем что развитая технология выращивания монокристаллов  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  позволяет получать достаточно высокоомные кристаллы этого соединения с низкой концентрацией свободных электронов и только  $n$ -типа, следует указать на необходимость скорейшего решения проблем конверсии типа проводимости  $n \rightarrow p$  и повышения проводимости кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

### 3. Создание и свойства барьеров Шоттки

На однородных объемных монокристаллах  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  исследовались также контактные явления тонких пленок алюминия ( $d \approx 1$  мкм), осажденных на поверхность пластин этого соединения. Пленки алюминия обнаружили высокую адгезию по отношению к механически и химически полированной поверхности пластин  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

Согласно данным исследований стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), впервые созданные структуры  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  обнаружили четкое выпрямление, при котором пропускному направлению отвечала отрицательная полярность внешнего смещения на полупроводнике. При освещении структур  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  воспроизводится проявляется фотовольтаический эффект, и полупроводник всегда заряжается отрицательно. Необходимо указать, что фоточувствительность полученных нами барьеров  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  оказывалась всегда выше при освещении структур со стороны полупрозрачного барьерного контакта, а вольтовая фоточувствительность в соответствии с теорией с ростом плотности падающего на структуру излучения следует логарифмическому закону. Для лучших поверхностно-барьерных структур  $S_u^m \approx 500$  В/Вт при  $T = 330$  К, что существенно превышает имеющиеся результаты [9]. Следует указать, что для полученных барьеров  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  в фотоувствительности мы не наблюдали каких-либо признаков деградиционных явлений в условиях комнатных температур.

На рис. 3 представлены конструкция созданных ячеек, схема их освещения, а также типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффектив-



**Рис. 3.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования барьера Шоттки  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  в естественном излучении ( $T = 300$  К, образец  $6n$ ), освещение со стороны барьерной пленки алюминия. На вставке представлена конструкция барьера и схема его освещения.

ности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  одной из структур  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  при 300 К. Видно, что для полученных структур фотоувствительность возникает при энергиях фотонов  $\hbar\omega > 1$  эВ и возрастает вплоть до энергии  $\approx 1.8$  эВ по закону  $\sqrt{\eta} \propto \hbar\omega$ , что позволяет оценить высоту энергетического барьера алюминия  $\phi_B \approx 1.2$  эВ из экстраполяции фаулеровской зависимости  $\sqrt{\eta} \rightarrow 0$  [8,10]. На самом деле эта зависимость, как и в [9], более сложная, чем можно ожидать из соотношения Фаулера, и этот факт можно, предположительно, связывать с усложнением структуры валентной зоны в анизотропном гексагональном кристалле  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Дальнейший рост  $\eta$  при  $\hbar\omega > 1.8$  эВ, проявляющийся обычно в коротковолновом спаде при освещении барьеров Шоттки со стороны полупроводниковой пластины, как видно из рис. 2, при освещении структур со стороны барьерной пленки алюминия быстро увеличивается и  $\eta$  достигает максимума при  $\hbar\omega \approx 2.05$  эВ. Важно отметить, что в широкой области энергий от 2.05 до 4.0 эВ квантовая эффективность полученных структур  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  остается на максимальном уровне. Проявляющаяся широкополосная фотоувствительность структур отражает высокое совершенство полученных барьеров  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ , которые могут найти применение в широкодиапазонных фотопреобразователях естественного и поляризованного излучений (с учетом естественной анизотропии кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ).

Анализ экспериментальных спектров  $\eta(\hbar\omega)$  с позиций теории межзонного оптического поглощения в гомогенных полупроводниках и фотозлектрических процессов в барьерах Шоттки  $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$  [8,10] представлен на рис. 4. Из рис. 4 следует, что в координатах

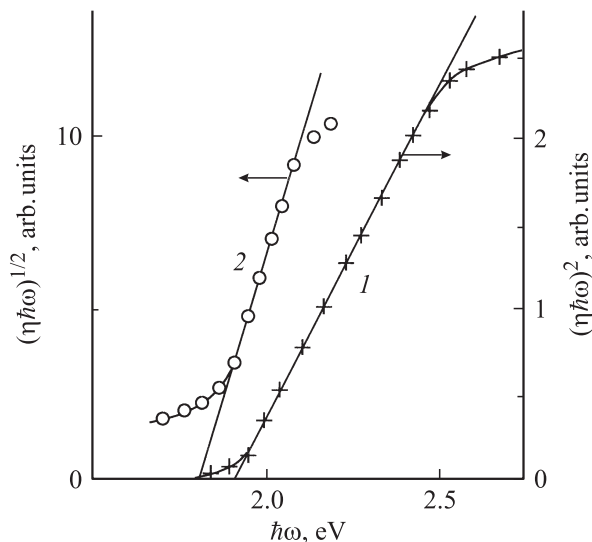


Рис. 4. Зависимости 1 —  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  и 2 —  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  при  $T = 300$  К. Образец бп.

$(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  и  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  спектры  $\eta(\hbar\omega)$  имеют прямолинейные участки, которые с позиций [8,10] можно использовать для первой оценки характера межзонных переходов в энергетическом спектре гексагональной модификации  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Ширина запрещенной зоны в случае непрямых межзонных переходов, полученная экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ , равна  $E_G^{\text{ind}} \approx 1.8$  эВ (рис. 3, кривая 2), а экстраполяция  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  дает величину  $E_G^{\text{d}} \approx 1.9$  эВ при  $T = 300$  К.

#### 4. Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава выращены однородные монокристаллы бинарного соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Определен тип проводимости, концентрация носителей заряда, энергетический уровень доноров, холловская подвижность электронов и доминирующий механизм их рассеяния. Созданы новые барьеры Шоттки на основе монокристаллов  $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  и исследованы их фотоэлектрические свойства. Оценена высота барьера алюминия, характер межзонных переходов и ширина запрещенной зоны указанных кристаллов. Созданные структуры могут найти применение в широкополосных фотопреобразователях оптических излучений.

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

#### Список литературы

[1] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.I. Parkins, S. Asher, F.S. Hasoon, D. Young, M. Romero, R. Noufi, J. Ward, A. Duba. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **11**, 225 (2003).

[2] И.В. Боднар, Е.С. Дмитриева, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ЖТФ*, **75**, 84 (2005).  
 [3] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 805 (1999).  
 [4] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).  
 [5] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.И. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1979).  
 [6] J.S. Blackemore. *Semiconductor Statistics* (N.Y., Pergamon Press, 1962).  
 [7] Ф.Дж. Блатт. *Теория подвижности электронов в твердых телах* (М., Мир, ГИФМЛ, 1963).  
 [8] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).  
 [9] Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **41**, 53 (2007).  
 [10] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).

Редактор Л.В. Беляков

#### Electrical properties of $\text{In}_2\text{Se}_3$ crystals and photosensitivity of Al/ $n\text{-In}_2\text{Se}_3$ Schottky barriers

I.V. Bodnar, G.A. Ilchuk\*, R.Yu. Petrus'\*, V.Yu. Rud'+, Yu.V. Rud'•, M. Serginov≠

Belorussian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220072 Minsk, Belarus

\* National University „Lviv'ska Polytechnika“  
79013 Lviv, Ukraine

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

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

≠ Turkmenian State University,  
744000 Ashhabad, Turkmenistan

**Abstract** Single crystals of hexagonal modification  $\text{In}_2\text{Se}_3$  have been grown by Bridgeman method. Measurements of temperature dependencies of specific conductivity and Hall constant of these crystals have been carried out and Al/ $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  Schottky barriers were created at first. A rectification and photovoltaic effects were detected in the new structures. Nature of interband transitions and band gap values of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  crystals have been determined on the base of photosensitivity spectra of Al/ $n\text{-In}_2\text{Se}_3$  structures. A conclusion was done, that it is possible to use the new structures for creation of wide band photoconvertors of optical radiation.