

06;07;12

## Обнаружение фоточувствительности гетероконтакта полупроводник—терпентин

© С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение  
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

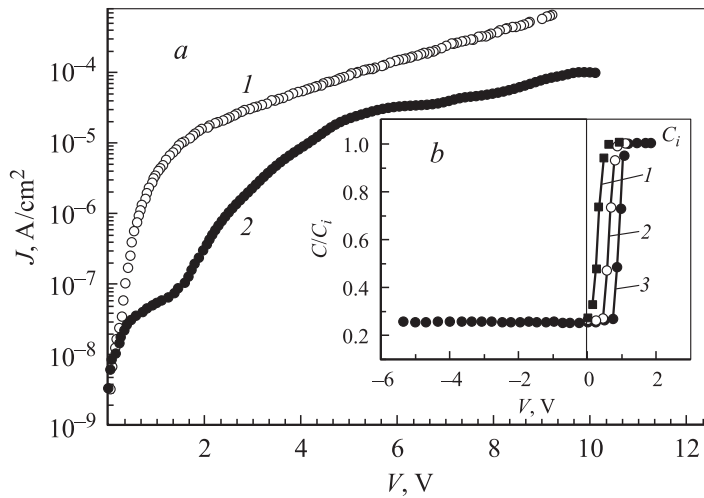
Поступило в Редакцию 22 сентября 2003 г.

Впервые создан гетероконтакт между слоистым полупроводником (моноселенидом индия *p*-типа проводимости) и органическим веществом природного происхождения — терпентином. Показано, что электрические свойства структуры аналогичны структурам металл—диэлектрик—полупроводник, а терпентин ведет себя аналогично материалу *p*-типа проводимости. Обнаружено, что исследуемый гетероконтакт обладает заметной фоточувствительностью в ближней инфракрасной области спектрального диапазона.

Использование различного типа органических соединений, в том числе и в фотоэлектронике, непрерывно расширяется [1]. Это обстоятельство стимулирует проведение исследований физических свойств как синтезированных материалов, так и веществ природного происхождения [2]. Особую группу исследований составляют исследования контакта полупроводник—вещество биологической природы [3,4].

В настоящем сообщении приводятся результаты первых исследований гетероконтакта (ГК) *p*-InSe—терпентин. Терпентин (Т) представляет собой смолистое вещество, которое выделяется при ранении хвойных деревьев и является ценным источником для получения самых разнообразных продуктов технического назначения и биологически активных соединений. Так, например, Т применяется для изготовления некоторых видов лаков, служит сырьем для получения камфоры и иммерсионного масла, используемого в микроскопии. Т используют и при выработке канифоли, представляющей собой смесь смоляных кислот состава  $C_{19}H_{29}OON$ , а также скипидара — смеси терпеновых ненасыщенных углеводородов общей формулы  $C_{10}H_{16}$ .

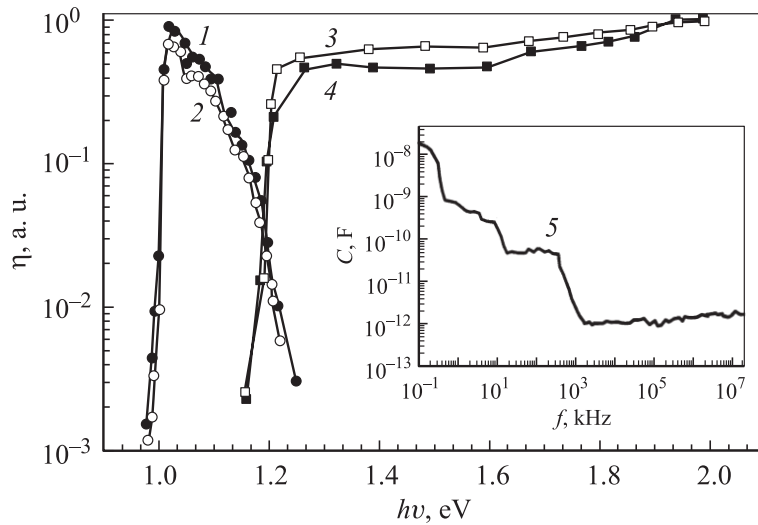
Для изготовления структур использовались подложки из InSe: Cd *p*-типа проводимости с концентрацией носителей заряда, определенной



**Рис. 1.** Прямая (1) и обратная (2) ветви стационарной вольт-амперной характеристики (а), а также вольт-фарадные характеристики (б) гетероконтакта терпентин- $p$ -InSe, измеренные на различных частотах  $f$ , kHz: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30.  $T = 295$  K.

из холловских измерений,  $p \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  при  $T = 300$  K. Выбор полупроводника обусловлен целым рядом факторов, среди которых следует выделить следующие: 1) возможность получения путем скола этого полупроводника в воздушной атмосфере пластинок с атомарно-зеркальной поверхностью и низким числом оборванных связей; 2) способность создавать выпрямляющие барьеры в контакте с материалами как с меньшей (например,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), так и с большей (Au) работой выхода [5]. Пленки Т наносились на свежесколотую поверхность полупроводника методом пульверизации спиртового раствора этого вещества при комнатной температуре. Толщина пленок Т колебалась в пределах  $10 \div 30 \text{ nm}$ , а их удельная проводимость  $\sigma$  составляла  $10^{-10} \div 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . В качестве токовыводящих контактов со стороны полупроводника и со стороны Т использовалось серебро как материал, наиболее пригодный для создания омического контакта с  $p$ -InSe [6]. Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что полученные указанным выше способом структуры обладают четким выпрямляющим

свойством: при напряжениях смещения  $|V| = 1.5 \div 2 \text{ V}$  прямой ток превышает обратный в  $\sim 10^2$  раз. При этом направление пропускания всегда соответствовало отрицательной полярности внешнего источника тока на полупроводнике и свидетельствовало о том, что Т ведет себя в структуре как материал  $p$ -типа проводимости. Типичная ВАХ одной из таких структур представлена на рис. 1, *a* (кривые 1, 2). Отметим, что резкое возрастание плотности тока в области обратных смещений  $|V| \approx 1.75 \div 4.5 \text{ V}$  характерно для структур, содержащих на границе раздела слой диэлектрика [7], а возникновение ряда „ступенек“ при увеличении обратного смещения (рис. 1, *a*, кривая 2) связывается в литературе с резонансным туннелированием носителей заряда из объема базового материала (в нашем случае Т) через два последовательно расположенных туннельно-прозрачных барьера: барьер обедненной области пространственного заряда (ОПЗ) и барьер диэлектрика с промежуточным участием квантовой ямы, образованной зоной проводимости базового материала [8]. Электрические параметры исследуемых структур не обнаруживали признаков деградации с момента изготовления (на протяжении 6 месяцев). Стабильность электрических свойств исследуемых структур может свидетельствовать об отсутствии необратимых химических реакций как на границе раздела Т/полупроводник, так и в самом Т. В литературе имеются сведения об обратимости химических процессов в составных компонентах Т не только со временем, но и под действием освещения [9]. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемого ГК, измеренные в диапазоне частот  $f = 10 \div 50 \text{ kHz}$ , были типичными для высокочастотных  $C-V$ -характеристик структур металл–диэлектрик–полупроводник [7]. Отсутствие изменений емкости  $C_i$  по абсолютному значению в режиме аккумуляции основных носителей заряда (рис. 1, *b*, кривые 1–3) при изменении толщины Т в 2 и более раз засвидетельствовали о том, что в процессе полимеризации биологический объект расслаивается на менее высокоомный слой, локализованный на поверхности, и более высокоомный переходной слой (с электрохимической точки зрения слои Гюи–Чепмена и Гельмгольца). Причем последний и несет „ответственность“ за подобное поведение ВФХ. Частотная зависимость ВФХ ГК Т– $p$ -InSe может быть следствием как инерционности процессов токопереноса в высокоомных органических соединениях [10], так и влияния большого последовательного сопротивления структур [11]. В последнем случае величина контактной разности



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$  гетероконтакта  $p$ -InSe–терпентин (1, 2), –скипидар (3), –канифоль (4) (2 — освещение со стороны полупроводника; 1, 3, 4 — с противоположной полупроводнику стороны), а также зависимость емкости от частоты  $f$  структуры Ag–терпентин–Ag (5).  $T = 295$  К.

потенциалов, определенная из ВФХ по методике [11], составляла  $\varphi_0 = 0.32 \pm 0.02$  eV и хорошо согласовалась с величиной фото-эдс насыщения  $V_{oc} = 0.27 \div 0.32$  V.

При освещении полученных структур естественным излучением обнаружен фотовольтаический эффект, при котором на полупроводниковой подложке возникает отрицательное фотонапряжение, что коррелирует с направлением пропускания ВАХ ГК. Причем знак фотонапряжения не изменяется при изменении длины волны и локализации светового зонда на поверхности гетероконтакта, а величина фототока преобладает при освещении структур со стороны пленки Т.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$ , определенной как отношение фототока к числу падающих фотонов гетероструктуры Т– $p$ -InSe,

представлена на рис. 2 (кривые 1,2). Для сравнения на этом рисунке приводятся также зависимости  $\eta(h\nu)$  ГК  $p$ -InSe с веществами, процентное содержание которых в Т наибольшее: скипидаром и канифолью (зависимости 3,4 соответственно). Для таких структур ( $p$ -InSe—скипидар—канифоль) качественный вид  $\eta(h\nu)$  аналогичен спектрам фоточувствительности целого ряда контактов полупроводник—вещество биологической природы (белок, зеленый листок и др.), где длинноволновая граница спектрального распределения относительной квантовой эффективности определяется шириной запрещенной зоны полупроводника [3], и может быть интерпретирован аналогичным образом. Характерной особенностью зависимости  $\eta(h\nu)$  ГК Т— $p$ -InSe является сдвиг фоточувствительности в длинноволновую область спектрального диапазона по отношению к ширине запрещенной зоны полупроводника ( $E_g = 1.2$  eV при  $T = 300$  K) и практическая идентичность спектрального распределения фоточувствительности при освещении со стороны как Т, так и полупроводника. Следует отметить, что исследование спектров поглощения при  $T = 300$  K засвидетельствовало прозрачность этого материала в исследуемом диапазоне длин волн ( $\sim 90\%$ , при толщине пленки  $\sim 30$   $\mu\text{m}$ ). Аналогичное явление наблюдалось в случае контакта полупроводника с другим веществом биологической природы — прополисом [4]. Возникновение фоточувствительности за краем фундаментального поглощения полупроводникового кристалла возможно при возникновении в нем дефектов, например при воздействии радиационного излучения [12]. Однако интенсивность фотопроводимости в этом случае значительно ниже наблюдаемой для структуры Т— $p$ -InSe. Вполне вероятно, что речь может идти о возникновении примесной фоточувствительности биологического объекта под действием поля в ОПЗ, полностью размещенной в Т. Наличие ряда участков относительно постоянных значений емкости симметричной структуры Ag—Т—Ag в зависимости от частоты измерения (рис. 2, кривая 5) свидетельствует о присутствии в Т нескольких глубоких уровней. Последнее предположение, однако, требует проведения дополнительных исследований в этом направлении.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования терпентина в качестве основы при разработке фотосенсоров для ближней ИК-области спектрального диапазона.

## Список литературы

- [1] Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 7. С. 73–81.
- [2] Грищук В.П., Давиденко С.А., Жолнер И.Д., Вербицкий А.Б., Курик М.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 21. С. 36–41.
- [3] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шпунт В.Х. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 76–80.
- [4] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 20. С. 69–76.
- [5] Segura A., Martinez-Tomas M.C., Mari B., Casanovas A., Chevy A. // J. Appl. Phys. 1987. V. A 44. N 2. P. 249–260.
- [6] Драпак С.И., Орлецкий В.Б., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В., Фотий В.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 11. С. 86–94.
- [7] Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2 т. М.: Мир, 1984. Т. 2. 457 с.
- [8] Карева Г.Г., Векслер М.И., Грехов И.В., Шулекин А.Ф. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 8. С. 953–958.
- [9] Ралдугин В.А., Гришко В.В., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М., Багрянская И.Ю., Деменкова Л.И. // Сибирский хим. журн. 1992. В. 5. С. 66–71.
- [10] Ferrari G., Natali D., Sampietro M., Wenzl F.P., Scherf U., Schmitt C., Gunter R., Leising G. // Organic Electronics. 2002. V. 3. N 1. P. 33–42.
- [11] Лебедев А.А., Лебедев А.А., Давыдов Д.В. // ФТП. 2000. Т. 34. В. 1. С. 113–116.
- [12] Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 264 с.