doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.11.001

铁电极化调控 SnSe 薄膜光电性质研究

宋 波^{1,3},韩杰才²,郝润豹²,李加杰²,王先杰¹

(1.哈尔滨工业大学 理学院,哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 航天学院,150001 哈尔滨;3.哈尔滨工业大学 基础与交叉科学研究院,哈尔滨 150001)

摘 要:利用脉冲激光沉积(PLD)技术在铌酸锂基片上沉积 SnSe 薄膜,研究了不同极化方向的铁电基片对 SnSe 薄膜光电性质的影响.控制 PLD 沉积时间,在铌酸锂基片上沉积出不同厚度的 SnSe 薄膜.X 射线衍射和 X 射线光电子能谱的结果显示制备了高取向的单相 SnSe 薄膜.薄膜横截面高分辨透射电镜结果显示了薄膜具有较高的结晶质量.在无光照情况下,当铁电极化方向指向薄膜时,极化场可向 SnSe 薄膜中注入电子,使 p 型 SnSe 薄膜的电阻增加;当极化方向背离薄膜时,极化场可向 SnSe 薄膜中注入电子,使 p 型 SnSe 薄膜的电阻增加;当极化方向背离薄膜时,极化场可向 SnSe 薄膜中注入空穴,使 p 型 SnSe 薄膜的电阻降低.当用仅能使 SnSe 薄膜发生电子-空穴分离的 632 nm 激光照射时,不同极化方向的样品都表现出光电导增加的现象.当用 405 nm 激光照射时,不同极化方向的银酸锂与薄膜界面处发生的电子-空穴分离使 SnSe 薄膜表现出完全不同的光电导效应.利用能带模型解释了不同铁电极化方向的铁电基片对 SnSe 薄膜光电导性质调控的机理.

关键词:铁电极化;铌酸锂;SnSe薄膜;光电调控;脉冲激光沉积 中图分类号:0472+.8 文献标志码:A 文章编号:0367-6234(2016)11-0001-06

Optoelectric properties of SnSe thin-film regulated using ferroelectric polarization substrate

SONG Bo^{1,3}, HAN Jiecai², HAO Runbao², LI Jiajie¹, WANG Xianjie¹

(1. School of Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To investigate the effect of ferroelectric substrate with different polarization direction on the optoelectric properties of SnSe, SnSe thin-films were synthesized using pulsed laser deposition (PLD) in LiNO₃ substrate. SnSe thin-film with different thickness was prepared by tuning the deposition time. X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results show that high orientation single-phase SnSe thin-film was synthesized. Transmission electron microscope (TEM) image of the cross-section shows the high crystalline quality of the assynthesized SnSe thin-film. In the darkness condition, for the polarization direction pointing to the thin-film, electrons would be introduced into SnSe thin-film, decreasing the conductivity of p-type SnSe. When the polarization direction points away from the thin-film, holes will be introduced into SnSe and thus enhance the conductivity of SnSe. Furthermore, the irradiation of 632 and 405 nm laser was used to test the effect of the coupling fields on the substrates with different polarization direction on the photoelectric effect. Both SnSe films on different polarization directions of LiNbO₃ show enhanced photoconductive effect because the 632 nm laser can only induce the photoelectric effect in SnSe thin-film. However, the 405 nm laser induces a completely different phenomenon. A typical band model was used to explain the regulation mechanism of SnSe photoconductive properties on ferroelectric polarization substrate with different polarization orientations.

Keywords: ferroelectric polarization; LiNbO3; SnSe thin-film; photoelectric modulation; pulsed laser deposition

SnSe 作为一种 p 型窄禁带半导体(约为 0.86 eV),

可吸收大部分波段的太阳光,在热电器件、光电探测 及光伏等领域有着重要的应用前景^[1-3]. SnSe 是典 型的层状结构材料,由(100)晶面族所构成,层间依 靠较弱的范德华力来结合,在层平面内具有优于体 材料的性质和明显的各向异性.一般情况下,在不

收稿日期: 2016-07-21

作者简介: 宋 波(1980—),男,博士;

韩杰才(1966—),男,教授,中国科学院院士

通信作者: 韩杰才, hanjc@ hit.edu.cn

同衬底上的 SnSe 薄膜沿 a 轴[100]方向生长,具有 较好的电学性质^[4-6].

采用极性层对半导体进行表面电子或空穴注入 可以有效地对半导体薄膜的光电性质进行调控[7-9]. 铌酸锂是一种热稳定性良好的多功能晶体材料,除具 有较好的铁电极化性质之外,还具有较好的光电性 质,在光电领域有着良好的应用前景^[10-11].作为一种 典型的铁电材料,极化后的铌酸锂晶体上下表面分别 带异号的电荷,当铌酸锂晶体表面沉积一层半导体薄 膜时,在铌酸锂退极化场的作用下,会在半导体薄膜 中诱导产生不同类型的电荷注入,因此可以利用铁电 极化场方向的变化来改变薄膜中的诱导电荷类型,进 而达到调控半导体薄膜电学性质的目的[12-13]. 传统 掺杂引入的杂质原子容易带来晶格失配、分散不均匀 等问题,这将使得半导体光电性质的研究变得更为复 杂,而通过铁电极化改变界面状态进而来调控材料的 光电特性,这些问题都将迎刃而解^[9,14].在铌酸锂晶 体上生长高质量的 SnSe 薄膜,可以利用电场和光场 的协同耦合作用,实现对 SnSe 薄膜光电性质的调控.

本文利用激光脉冲沉积(PLD)法在极性铌酸锂 基片上沉积了不同厚度的 SnSe 薄膜,利用极性铌酸 锂基片对 SnSe 薄膜进行表面调控,研究了不同极化 方向和不同波长的激光对 SnSe 薄膜光电特性的作 用规律,并利用能带模型对 SnSe 薄膜光电导的变化 原因进行了解释.

1 实 验

1.1 SnSe 薄膜的制备

将铌酸锂基片依次放入丙酮和无水乙醇中超声 清洗各 10 min,取出后用高纯干燥氮气吹干,放置于 PLD 沉积室的加热台上,保持靶材和衬底间距离为 5 cm,沉积室抽真空至 5×10⁻⁴ Pa 以上,然后开启 Ar 气通气阀门和流量计,调节沉积室真空度为 0.1 Pa, 生长温度为 150 ℃.设定激光的脉冲频率为 3 Hz, 激光能量为 100 mJ.为得到不同厚度的薄膜,选择 的沉积时间分别为 2.5 、4 、6 和 10 min.

1.2 SnSe 薄膜光电性质的测试

光电性质的测试采用半导体电学测试系统 Keithley 2601、Keithley6517B、探针台和激光器的组合来 进行.激光器的波长选取 632 和 405 nm,分别可以达到 SnSe 的光激发波长和铌酸锂的光生电子-空穴的波长, 以实现对 SnSe 进行光场和电场耦合调控的目的.

2 结果与分析

2.1 SnSe 薄膜的物相分析及光电性质的测量

图 1(a) 和(b) 所示分别为 2.5 min 沉积 SnSe 薄

膜的 X 射线衍射(XRD)图谱及横截面高分辨透射 电镜(HRTEM)照片,可以清晰地看到所制备的 SnSe 薄膜是沿着 a 轴 [100] 方向生长的, SnSe 薄膜 在(400)晶面方向上表现出明显的择优取向. 由图 1 (b)可知,沉积的 SnSe 薄膜厚度约为 4.74nm, 晶格 条纹排列明显,并且薄膜与基片结合良好. 一般说 来,由Se和Sn两种元素组成的二元化合物通常有 两种比较常见的晶体结构,分别为 SnSe(正交晶系, 标准 PDF 卡片 JCPDS: 35-1042) 和 SnSe, (六角晶 系,标准 PDF 卡片 JCPDS:23-0602). 为进一步证实 制备的薄膜为单相的 SnSe,对薄膜进行了 X 射线光 电子能谱(XPS)测试,用来确定两种元素的化学态, 如图 1(c) 和(d) 所示. XPS 结果显示, 所沉积薄膜 样品中 Sn 的结合能数值为 493.2 和 484.8 eV,分别 对应于 Sn²⁺的 3d_{5/2}和 3d_{3/2}的峰^[4,6],并且根据 XPS 结果可以确定 Sn 和 Se 的原子比约为 49.85:50.15, 两种元素的比例接近1:1,由此可以进一步确定所 制备的薄膜为单相 SnSe.

图 2 所示为在铌酸锂极化方向指向 SnSe 薄膜 的情况下,生长时间分别为 10、6、4、2.5 min 所得 的 SnSe 薄膜在有无 632 nm 激光照射下的 *I - V* 测 试结果. 从图 2 可以看出, *I - V* 曲线均呈现了较好 的线性关系,表明薄膜与电极之间为良好的欧姆接 触. 随着沉积时间的减少,其光电响应逐渐增强,在 沉积时间为 2.5 min 时,所得 SnSe 薄膜中光电响应 效果最佳,这种不同的光电响应特性来源于铌酸锂 铁电极化对 SnSe 薄膜的载流子的有效调控所致. 而 当进一步减少沉积时间使薄膜的厚度继续变薄时, 测试得到的电流信号离散性较大, *I - V* 曲线不能呈 现稳定的线性关系,这可能是由于生长时间过短无 法形成连续的薄膜所致. 考虑到生长时间为 2.5 min 的 SnSe 薄膜具有最好的光电响应特性,接下来对这 个厚度的样品做进一步的光电响应测试.

图 3 所示为在不加光照射的状态下,不同极化 方向的铌酸锂对 SnSe 薄膜电阻的调控结果. 铌酸锂 极化方向指向 SnSe 薄膜时,样品电阻约为 2.31× 10⁸Ω,极化方向背向 SnSe 薄膜时,样品的电阻约为 9.32×10⁷Ω,两种不同的极化方向使相同厚度的 SnSe 电阻可达近 4 倍的差值. 这是由于铌酸锂是典 型的铁电材料,极化后会在其上下表面束缚不同类 型的电荷,这些束缚电荷会在 SnSe 薄膜上诱导产生 相反类型的电荷注入:当铁电极化方向指向薄膜时 会在薄膜中注入电子造成 p型 SnSe 薄膜电阻的增 加;而当铁电极化方向背向薄膜时,会在 p型 SnSe 薄膜中注入空穴,导致薄膜电阻的减小.



图 1 沉积时间为 2.5 min 样品 Fig.1 Sample with a deposition time of 2.5 min



图 2 不同生长时间的 SnSe 薄膜在 632 nm 激光照射下的 *I-V* 曲线 Fig.2 *I - V* curves for SnSe thin-film irradiated under 632 nm with various deposition time



图 3 沉积 2.5 min 的 SnSe 薄膜正负极化衬底对薄膜电导 调控曲线对比图

Fig.3 I - V curves for the SnSe thin-film deposited for 2.5 min on LiNbO3 with different direction of polarization under dark 图 4(a)-(c) 所示为在 632 和 405 nm 波长的激 光照射下,极化方向指向薄膜时 SnSe 电导的变化情 况. 在无光照条件下,薄膜的电阻约为 2.31×10⁸ Ω , 当用 632 nm 和 405 nm 激光照射样品时,电阻分别 降为 1.15×10⁸Ω 和 1.01×10⁸Ω. 其调控原理的示意 图如图4(b)、(c)所示,铁电极化的铌酸锂可以在 SnSe 薄膜中注入电子,减少了 p 型半导体 SnSe 中 的空穴数量. 由于 SnSe 的禁带宽度在 0.86 eV 左 右,632 nm 波长的激光可以使薄膜吸收光子而产生 电子-空穴的分离,增加了薄膜材料中载流子的数 量,提高了薄膜的光电导,即光照条件下 I-V 曲线 斜率提高. 当用 405 nm 激光照射时, SnSe 同样可以 吸收部分激光产生电子-空穴分离.此外,405 nm 的 激光还可以被铌酸锂与薄膜界面所吸收产生电子-空穴分离,界面处空穴向 SnSe 薄膜一侧传输,进而 使薄膜中的自由载流子浓度增大,导电能力进一步 提高,从而产生了较大的光电导信号.另外,在关闭 405 nm 波长的激光照射后,高电导的现象会持续一 段时间,其数值约为无光照条件下的1倍左右,这是 典型的由界面调控所引起的光电导弛豫现象[15-16].

图 4(d) - (f) 所示为在 632 和 405 nm 激光照 射下,极化方向背向薄膜时 SnSe 电阻的变化情况. 在无光照条件下,SnSe 薄膜的电阻为 9.32×10⁷ Ω ,当 632 nm 激光照射时,样品的电阻进一步减小为 6.25×10⁷ Ω . 但当用 405 nm 激光照射时,样品的电 阻却增大至 2.1×10⁸ Ω ,并且当关掉 405 nm 激光后, 薄膜的电阻依然很高. 调控原理的示意图如图 4 (e)、(f)所示,632 nm 波长的激光可以使 SnSe 薄膜 吸收光能而产生电子-空穴的分离,增加了薄膜中 导电载流子的数量,电导得到提高,表现为 *I* - *V* 曲 线斜率的提高. 当采用 405 nm 激光照射时,SnSe 薄 膜可以吸收部分激光而产生电子-空穴分离,但是 该波长激光还可以被铌酸锂与薄膜界面所吸收产生 电子-空穴的分离,光生电子向 SnSe 薄膜一侧输运,



- 图 4 不同极化方向加光场调控效果(a)-(c) 632 nm 和 405 nm波长的激光照射下,极化方向指向薄膜时, SnSe 薄膜电导的变化情况; (d)-(f) 在 632 nm 和 405 nm激光照射下,极化方向背向薄膜时 SnSe 薄膜 电导的变化情况
- Fig.4 I V curves for the SnSe thin-film deposited for 2.5 min on LiNbO₃ with different direction of polarization irradiated under 632 and 405 nm. (a)-(c) direction of polarization points to SnSe thin-film, inset in (a) shows the variation of I with time when the laser (405 nm) power was off. (d)-(f) direction of polarization points away from the SnSe thin-film

· 5 ·

从而使薄膜中的载流子(空穴)浓度急剧减少, 因此薄膜电阻急剧增大.当关闭 405 nm 激光后,电 子-空穴分离的过程停止,但是界面调控所导致的 光电导弛豫现象依然存在,使得激光关闭后增大的 电阻保持了一段时间.

利用能带模型对铁电极化调控 SnSe 半导体薄 膜的光电特性进行解释.图 5(a) 所示为铌酸锂和 SnSe 的相对能级位置^[17].极化后铌酸锂上下表面 会存在束缚极化电荷,当存在背离 SnSe 薄膜的极化 电场时(如图 5(b)所示),与薄膜接触的表面会存 在负束缚电荷,进而在 SnSe 薄膜中注入正的电荷, 这些正电荷会使铌酸锂接触面的电势进一步升高, 铌酸锂界面能带弯曲增加而 SnSe 能带界面弯曲减 小.这样使铌酸锂表面的导带弯曲升高而超过 SnSe 导带的位置. 当用 405 nm 激光照射时, 铌酸锂与薄 膜界面处(能带弯曲)产生光生电子-空穴分离,价 电子向导带进行跃迁,这部分光电子所处的导带弯 曲位置的能量高于 SnSe 导带的能量,就会跃迁至 SnSe 的导带,实现电子向 SnSe 薄膜中的注入,减少 了 p 型 SnSe 薄膜的载流子浓度,从而增大了 SnSe 薄膜的电阻. 当铌酸锂中存在着指向 SnSe 薄膜的极 化场时(如图5(c)所示),与薄膜接触的表面会存 在着正束缚电荷,从而在 SnSe 薄膜中注入负的电 荷. 这些负电荷会使铌酸锂接触面的电势降低,使 铌酸锂能带弯曲程度下降而 SnSe 能带弯曲增加,这 样铌酸锂导带弯曲位置低于 SnSe 的导带位置,因此 在 405 nm 激光照射下,在铌酸锂与薄膜界面处产生 的光生空穴会向 SnSe 薄膜中传输,这将增大 p 型 SnSe 薄膜中的载流子浓度,降低 SnSe 薄膜的电阻. 这种界面处的电子陷阱和极化场改变的能带弯曲位 置的势阱通常会引起光电导弛豫现象[15-16]. 在停止 405 nm 激光照射后,在两种铁电极化方向调控的 SnSe 薄膜中均观察到了光电导的弛豫现象,如图 4 (a)、(d)所示. 在恒定电压 2V 下,测试了 405 nm 激 光照射薄膜的电流衰减特性,如图4(a)中的插图所 示. 测试过程中先将薄膜在激光下照射 20 min,光 电流约为 4.0 nA, 激光关闭瞬间电流降低至约 3.8 nA,经过30 min 左右,其电流数值才可以达到稳 定约为2.25 nA. 这种光电导弛豫现象正是由界面处 的电子陷阱和能带弯曲位置的势阱所共同引起 的[15-16],与能带模型完全符合.

进一步研究了 SnSe 薄膜在 632 nm 激光照射 下,不同极化方向对薄膜光电开关性质调控.如图 6(a)、(b)所示,对于不同极化方向的薄膜样品,在 恒定电压下,间隔一定时间进行开关激光的操作,以 测试薄膜光开关性质的稳定性和可重复性.当极化



Fig.5 The schematic diagram of energy band for SnSe/LiNbO₃ with different direction of polarization



图 6 恒定电压-2 V 下,在 632 nm 波长激光照射状态下 (a)极化方向指向薄膜样品的光开关曲线和(b)极化 方向背向薄膜样品的光开关曲线图

Fig. 6 Photocurrent response of the SnSe thin-film to on/off illumination. V = -2 V; wavalength: 632 nm

方向指向薄膜样品时,开关电流比可达到3左右;极 化方向背向薄膜样品时,开关电流比达到2左右. 在极化方向指向薄膜的时候,极化场增加了薄膜的 电阻,所以获得了更低暗电流、更高光电导开关比的 光电响应特性;在极化方向背向薄膜的样品中,极化 电场减小了薄膜自身的电阻,所以获得了光电导开 关比较小的光电响应特性. SnSe 薄膜具有较快的光 电流响应速度,这表明 SnSe 薄膜内部缺陷和杂质等 电荷陷阱态较少,薄膜的质量较高.

3 结 论

1)利用激光脉冲沉积技术在不同极化方向的 铌酸锂基片上外延生长了 p型 SnSe 薄膜, XRD 和 XPS 结果显示获得了高取向的单相 SnSe 薄膜,高分 辨透射电镜结果显示了薄膜具有较高的结晶质量.

2)不同铁电极化方向可分别在 SnSe 薄膜中注 入电子和空穴,从而使 p型 SnSe 薄膜的电阻增加或 者减小,两种极化方向可以使相同厚度的 SnSe 薄膜 电阻值差达 4 倍左右.

3) 632 nm 激光仅能激发 SnSe 薄膜的电子-空 穴分离,但不同极化方向使 SnSe 薄膜表现出不同的 开关电流比:在极化方向指向薄膜的样品中,极化场 增加了薄膜的电阻,从而获得了更低的暗电流、更大 的光电导开关比的光电响应特性;在极化方向背向 薄膜的样品中,极化电场降低了薄膜自身的电阻,所 以获得了较小的光电导开关比. 这说明不同的铁电 极化方向可以有效的调节半导体薄膜材料的暗电流 和光电导开关比.

4) 波长 405 nm 的激光可以激发铌酸锂与薄膜 界面处的电子-空穴分离. 在极化方向指向薄膜的 样品中,界面两侧能级向上弯曲程度变弱,铌酸锂的 导带位置低于 SnSe 的导带位置,会有少量的光生空 穴向 SnSe 薄膜移动,导致 SnSe 薄膜的光电导增加. 在极化方向背离薄膜的样品中,铌酸锂导带弯曲部 分超过 SnSe 导带,光电子可以向 SnSe 薄膜导带跃 迁,从而增大了 SnSe 薄膜的电阻. 铌酸锂与 SnSe 薄 膜的界面处形成的电子陷阱和能带弯曲位置的势阱 也引起了光电导的弛豫现象,进一步证明了能带模 型的合理性.

参考文献

 [1] FRANZMAN M A, SCHLENKER C W, THOMPSON M E, et al. Solution-phase synthesis of SnSe Nanocrystals for use in solar cells
 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(12): 4060-4061.

- [2] BAUMGARDNER W J, CHOI J J, LIM Y F, et al. SnSe nanocrystals: synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry
 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(28): 9519-9521.
- [3] LIU S, GUO X, LI M, et al. Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(50): 12050-12053.
- [4]LI L, CHEN Z, HU Y, et al. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1213-1216.
- [5] PEJOVA B, GROZDANOV I. Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin(II) selenide in thin film form[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(13): 5203-5211.
- [6] WANG J J, LV A F, WANG Y Q, et al. Integrated prototype nanodevices via SnO₂ nanoparticles decorated SnSe nanosheets[J]. Scientific Reports, 2013, 3(37): 2613.
- [7]YANG S Y, SEIDELJ, BYRNES S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices[J]. Nat Nano, 2010, 5(2): 143-147.
- [8] LIU F, WANG W, WANG L, et al. Ferroelectric-semiconductor photovoltaics: Non-PN junction solar cells [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(10): 103907.
- [9] STROBEL P, RIEDEL M, RISTEIN J, et al. Surface transfer doping of diamond[J]. Nature, 2004, 430(6998): 439-441.
- [10] GLASS A M, VON DER LINDE D , NEGRAN T J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃
 [J]. Applied Physics Letters, 1974, 25(4): 233-235.
- [11] HAO L, ZHU J, LUO W, et al. Epitaxial fabrication and memory effect of ferroelectric LiNbO₃ film/AlGaN/GaN heterostructure [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(23): 232907.
- [12] ZHANG M, KONG Y, ZHOU J, et al. Polarization and interface charge coupling in ferroelectric/AlGaN/GaN heterostructure [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(11): 112902.
- [13] ALEXE M, KÄSTNER G, HESSE D, et al. Ferroelectric-semiconductor heterostructures obtained by direct wafer bonding [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(25): 3416-3418.
- [14] LI F Z, LUO L B, YANG Q D, et al. Ultrahigh mobility of p-type CdS nanowires: surface charge transfer doping and photovoltaic devices[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(5): 579-583.
- [15] CAO B, SHEN X, SHANG J, et al. Low temperature photoresponse of monolayer tungsten disulphide [J]. APL Mater., 2014, 2(11): 116101.
- [16] BHATNAGAR A, KIM Y H, HESSE D, et al. Persistent photoconductivity in strained epitaxial BiFeO₃ thin films [J]. Nano Letters, 2014, 14(9): 5224–5228.
- [17] IEVLEV V, SUMETS M, KOSTYUCHENKO A, et al. Band diagram of the Si-LiNbO₃ heterostructures grown by radio-frequency magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2013, 542(9):289-294. (编辑 王小唯 苗秀芝)