

Фотоелектричні властивості гетеропереходів власний оксид – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$

В.М. Катеринчук¹, З.Д. Ковалюк¹, Б.В. Кушнір^{1,*}, О.С. Литвин²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення, вул. І. Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

² Інститут фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 15.03.2016; опубліковано online 03.10.2016)

Методом термічного окислення напівпровідникової підкладки створений новий гетероперехід власний оксид – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$. На основі аналізу електричних і фотоелектричних характеристик гетеропереходу побудована його якісна зонна діаграма. Особливістю даного гетеропереходу є механізм протікання струму через бар'єр, який визначається не дифузією носіїв, а термоелектронною емісією. Представлені також АСМ-зображення поверхні оксидного шару та спектр fotocутливості досліджуваного гетеропереходу.

Ключові слова: Селенід індію, Шаруваті кристали, Гетеропереходи, Спектральні характеристики, Вольт-амперні характеристики.

DOI: [10.21272/jnep.8\(3\).03032](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03032)

PACS numbers: 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.60Ej

1. ВСТУП

Раніше нами показано [1-4], що окислення InSe призводить до утворення на його поверхні власного оксиду In_2O_3 . Володіючи одночасно високою провідністю і прозорістю, така оксидна плівка веде до утворення гетеропереходу тільки з кристалами InSe p -типу провідності.

Ціль даної роботи створення гетеропереходу власний оксид – шаруватий кристал $p\text{-In}_4\text{Se}_3$, шляхом термічного окислення кристалічної підкладки $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ і дослідження його фотоелектричних властивостей. На перспективність таких досліджень вказувалось в роботі [5]. Властивості шаруватих кристалів In_4Se_3 досліджувались в роботах [5-6].

2. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали In_4Se_3 вирощувались методом Чохральського. Підкладки кристалів одержували розщепленням зливків за допомогою звичайної бритви. Вони володіли дзеркальною поверхнею площини сколу і додатковій обробці не піддавалися. Окислення зразків In_4Se_3 p -типу проводилося на повітрі в електропечі, температура якої підтримувалась постійною за допомогою терморегулятора.

При кімнатній температурі питомий опір досліджуваних зразків p -типу складав $\sim 10^3$ Ом·см, а концентрація основних носіїв струму відповідно $\sim 10^{14}$ см⁻³. Окислена підкладка $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ володіла діодними властивостями аналогічно до окислених кристалів $p\text{-InSe}$ [2-3]. Це означає, що і у випадку $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ оксидна плівка є провідною і по властивостям подібною до плівок In_2O_3 .

Утворення плівки оксиду спостерігалось по зміні її інтерференційного забарвлення. Після окислення, зайві грані підкладки звільнялись від оксиду, а необхідна гетерогема оксид - напівпровідник вибиралась в площині найкращого сколу - (100). Струмові контакти створювались вплавленням чистого індію,

причому неомічність з p - матеріалом усувалась шляхом спеціального пошкодження його поверхні. Оптимізація параметрів виготовлених зразків ГП проводилась за допомогою створення спеціальних масок захисту поверхні від окислення, зміни температури та часу окислення. ВАХ і ВФХ досліджувались на комп'ютеризованій установці амплітудно-частотного аналізатора Schlumberger SI 1255.

Кристалічна структура фази In_2O_3 досліджувалась на установці ДРОН-3, що зібрана за схемою Бреґг-Брентано, в монохроматичному CuK_α випромінюванні ($\lambda = 1,5418$ Å). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATIK-KARTA.

Топологію фрагментів поверхні зразків In_4Se_3 досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Вимірювання спектрів фотодіагуки проводилось за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мм. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоструму визначався відношенням фотоструму до числа падаючих фотонів і нормуванням до одиниці.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 (а) приведені АСМ-зображення фрагментів поверхні зразків In_4Se_3 в площині сколу кристала або, іншими словами, у ван-дер-ваальсовій площині. Зазвичай, ця площина є інертною до взаємодії з оточуючим середовищем через те, що в ідеальному випадку всі хімічні зв'язки - замкнуті. Проте наявність дефектів поверхні, ненасиченість зв'язків приводять до утворення окислених ділянок (плями світлого кольору), зародки яких не мають впорядкованого характеру. Як видно з цього рисунка величина і форма наоутворень є різною і нагадує куполоподібні об'єкти.

* KushnirBV@gmail.com

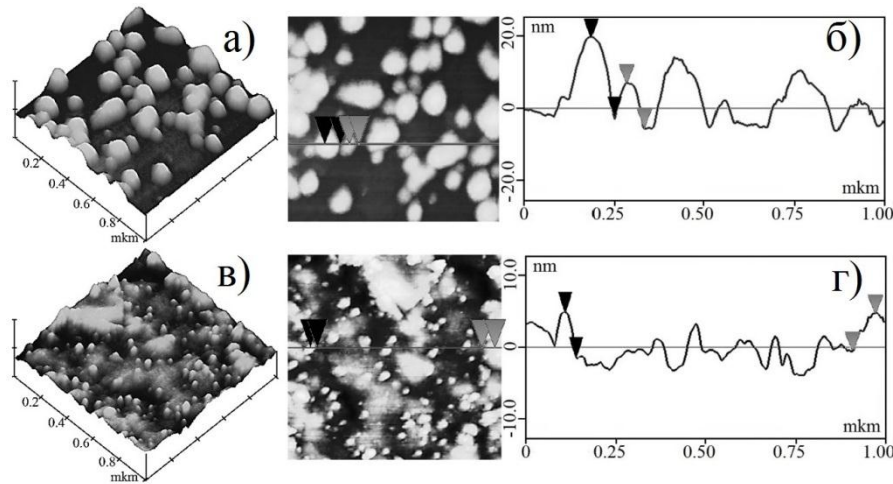


Рис. 1 – АСМ-зображення фрагментів неокисленої (а, б) та окисленої (в, г) поверхні зразків In_4Se_3

Щодо розмірів цих об'єктів, то їх можна проаналізувати з рис. 1 (б), де зображено довільний переріз поверхні. Видно, що найбільша висота нанотворень досягає 20 нм, а діаметр основи – 150-180 нм.

Після окислення зразків на повітрі при температурі 400 °С впродовж 4 годин на поверхні In_4Se_3 формуються кристаліти оксиду (білого кольору), які скупчуються в більшій області досліджуваної поверхні (рис. 1 (в)). Неокислені темні області майже зникають. Деякі нанотворення зливаються у більшій окислені островці, на фоні яких зберігаються окремі нанодропи оксиду. Діаметри нанодропів становлять приблизно 50 нм. Як видно з рис. 1 (г) висота кристалітів оксиду залишається незмінною. Це свідчить про те, що в процесі окислення поверхні кристала має місце розростання зародків по поверхні і їх злиття в окислені островці більших розмірів.

Хімічна природа власного оксиду In_4Se_3 встановлювалася також за допомогою рентгенівських вимірювань. Утворення кристалічної фази In_2O_3 підтверджувалося ідентифікацією рентгенограм, знятих методом обертання монокристалічної підкладки з оксидним шаром навколо осі, перпендикулярної кристаліграфічній площині (100) в Cu-K_α -випромінюванні.

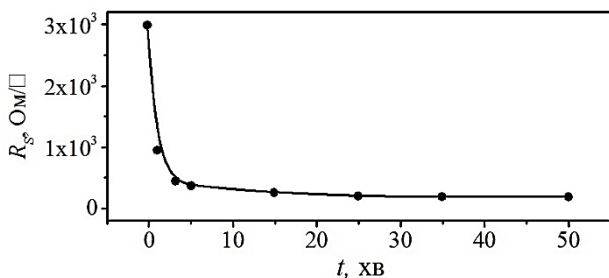


Рис. 2 – Залежність поверхневого опору оксиду на $p\text{-In}_4\text{Se}_3$, що формувався при 400 °С, від часу окислення

На рис. 2 показано, як поводить себе поверхневий опір оксиду R_s з часом окислення. Основна зміна опору відбувається протягом перших 5 хвилин. Продовження часу окислення не приводить до суттєвої зміни R_s , який при 50 хв окисленні становить $\sim 185 \text{ Ом}/\square$.

Для визначення діодної якості ГП власний оксид- $p\text{-In}_4\text{Se}_3$, та величини його бар'єра вимірювалися ВАХ і ВФХ, які представлені одночасно на рис. 3. Лінійна залежність ВФХ в координатах C^{-2} від U свідчить про різкий тип $p\text{-}n$ -переходу.

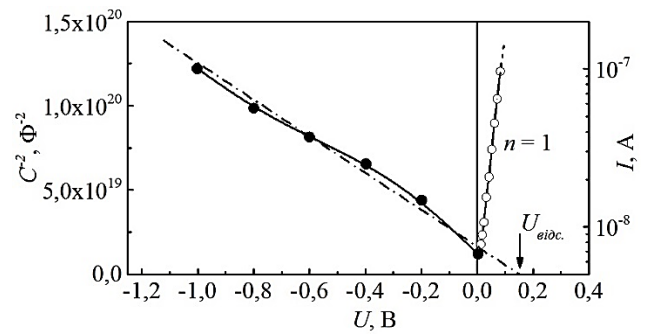


Рис. 3 – ВФХ для $f = 20 \text{ кГц}$ і пряма гілка ВАХ ГП власний оксид- $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ при кімнатній температурі. Стрілкою позначено емнісну напругу відсічки.

Висота потенціального бар'єра переходу, визначена як відсічка на осі напруг від продовження лінійної залежності $C^{-2} = f(U)$, склала всього 0,15 еВ. Щодо ВАХ ГП, то в напівлогірифічних координатах вона має лінійний характер. Діодний коефіцієнт ВАХ, $n = (e/kT) \cdot (\partial U / \partial \ln I)$, визначений із її нахилу, рівний $\sim 1,0$. Близькість ВАХ до ідеальної характеристики, низькі напруги її спостереження є переконливими свідченнями на користь діодного механізму струмопроходження через бар'єр перед дифузійним. Це означає, що в процесі переносу струму беруть участь, головним чином, основні носії заряду (ОНЗ). Для того, щоб змодельювати профіль зон на гетеро-межі даного ГП, який би відтворював реальну картину переносу струму, слід припустити, що власний оксид In_4Se_3 є також виродженим напівпровідником.

Якісна зонна діаграма даного ГП показана на рис. 4 (б). Для її побудови враховувалось значення Φ_b , визначене із ВФХ, енергетичні параметри In_2O_3 [9-10] та In_4Se_3 [11]. При цьому вважалось, що оксидний шар на поверхні In_4Se_3 по хімічній природі близький сполучі In_2O_3 .

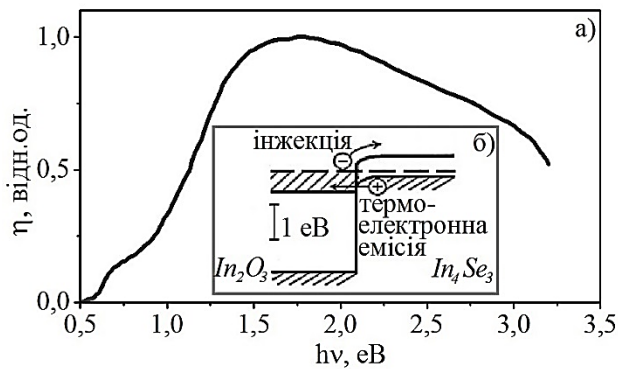


Рис. 4 – Спектр фотовідгуку ГП власний оксид – In_4Se_3 при кімнатній температурі (а) та зонна діаграма ГП оксид – In_4Se_3 в рівноважних умовах (б)

Як видно з даної діаграми, при прямому змищенні ГП, струм термоелектронної емісії дірок може набагато переважати інжекційний струм електронів завдяки різниці у величині потенціального бар'єра для двох типів носіїв струму. З боку In_4Se_3 , для ОНЗ висота бар'єра складає всього 0,15 еВ, а інжекції електронів з In_2O_3 перешкоджає бар'єр в 0,4-0,5 еВ.

Для дослідження пропускання власної оксидної плівки на In_4Se_3 вимірювався спектр фотовідгуку ГП оксид – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$, який показаний на рис. 4 (а). Довгохвильовий край спектра знаходиться при енергіях $\sim 0,61\text{-}0,62$ еВ, що відповідає ширині забороненої зони In_4Se_3 [11]. Водночас, короткохвильовий край,

що відповідає поглинанню в оксидній плівці, зареєструвати не вдалося із-за малої величини сигналу фотовідгуку. Проте, як видно з рис. 4 (а), спектр фотовідгуку простягається аж до УФ-області спектра. Це свідчить, що ми маємо справу із широкозонним оксидом.

4. ВИСНОВКИ

Отже, технологія вирощування власних оксидів кристалів In_4Se_3 є надзвичайно простою, а їх властивості залежать від температурно-часових факторів процесу окислення. Електрооптичні дослідження оксидних плівок вказують на високу їх провідність та широку область пропускання світла. Ці властивості оксидних плівок свідчать, що їх хімічна природа відповідає сполучі In_2O_3 .

Аналізуючи властивості ГП власний оксид- In_4Se_3 вдалося показати, що їх ВАХ можна описати в рамках діодної моделі Шоттки, в якій власний оксид цих селенідів індію є виродженим напівпровідником In_2O_3 . Причиною високої металічної провідності триоксиду індію може бути велика концентрація вакансій кисню, яка утворюється при окисленні кристала, внаслідок обмеженого доступу кисню при його дифузії в глибину матеріалу. Побудована якісна зонна діаграма даного гетеропереходу та показано, що фоточутливість його знаходиться в межах 0,5-3,2 еВ.

The Photoelectric Properties of Intrinsic Oxide – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ Heterojunctions

V.N. Katerynchuk¹, Z.D. Kovalyuk¹, B.V. Kushnir¹, O.S. Litvin²

¹ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, I. Vilde st., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

² *Lashkarev Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 45, Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine*

The intrinsic oxide – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ heterojunction was fabricated by the method of thermal oxidation of semiconductor substrate for the first time. The qualitative energy band diagram was built on the basis of analysis of electrical and photovoltaic characteristics of the heterojunction. The character of dominating current transport mechanisms through the barrier is determined by thermionic emission, rather than carrier diffusion. The AFM-images of oxide layer surface and the photosensitivity spectrum of intrinsic oxide – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$ heterojunctions also were presented.

Keywords: Indium selenide, Layered crystals, Heterojunctions, Spectral characteristics, Current-voltage characteristics.

Фотоелектрические свойства гетеропереходов собственный оксид – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$

В.Н. Катеринчук¹, З.Д. Ковалюк¹, Б.В. Кушнир¹, О.С. Литвин²

¹ *Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, ул. И. Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

² *Институт физики полупроводников им. В.С. Лашкарьова НАН Украины, пр. Науки, 41, 03028 Киев, Украина.*

Методом термического окисления полупроводниковой подложки создан новый гетеропереход собственный оксид – $p\text{-In}_4\text{Se}_3$. На основе анализа электрических и фотоэлектрических характеристик гетероперехода построена его качественная зонная диаграмма. Особенностью данного гетероперехода является механизм протекания тока через барьер, который определяется не диффузией носителей, а

термоэлектронной эмиссией. Представлены также АСМ-изображения поверхности оксидного слоя и спектр фоточувствительности исследуемого гетероперехода.

Ключевые слова: Селенид индия, Слоистые кристаллы, Гетеропереходы, Спектральные характеристики, Вольт-амперные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, *Письма в ЖТФ* **25** № 13, 34 (1999) (V.N. Katerinchuk, Z.D. Koval', A.V. Zasloukin, *ZhTF Lett.* **25** No 13, 34 (1999)).
2. V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovalyuk, *Semiconductors* **38** No 4, 402 (2004).
3. З.Д. Ковалюк, В.Н. Катеринчук, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* №3, 7 (2004) (Z.D. Koval', V.N. Katerinchuk, *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* No 3, 7 (2004)).
4. З.Д. Ковалюк, *Слоистые полупроводники. / В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения* (Киев: Наукова думка: 1982) (Z.D. Kovalyuk, *Sloistyie poluprovodniki. / V kn.: Fizicheskiye osnovy poluprovodnikovogo materialovedeniya* (Kiyev: Naukova dumka: 1982)).
5. A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
6. А.А. Балицкий, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* **62** №2, 63 (2006) (A.A. Balitskii, *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* **62** No 2, 63 (2006)).
7. O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, W. Jaeckel, W. Jaegermann, *Physica E* **22**, 921 (2004).
8. V.N. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, *Semiconductors* **49** No 5, 600 (2015).
9. В.А. Манассон, А.И. Малик, К.Д. Товстюк, *ФТП* **18** № 12, 2121 (1984) (V.A. Manasson, A.I. Malik, K.D. Tovstyuk, *Semiconductors* **18** No 12, 2121 (1984)).
10. В.В. Соболев, *Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия, талия* (Кишинев: Штиинца: 1982) (V.V. Sobolev, *Zony i eksitony khal'kogenidov galliya, indiya, taliya* (Kishinev: Shtiintsya: 1982)).
11. D.M. Bercha, A.M. Borets, I.M. Stakhyra, K.D. Tovstyuk, *phys. status solidi b* **21** No 2, 769 (1967).