

Фотоелектричні властивості нанокмпозитних іонотронних структур, сформованих на основі 2D шаруватого напівпровідника InSe та іонної солі RbNO₃

А.П. Бахтінов^{1,*}, В.М. Водоп'янов¹, В.І. Іванов¹, З.Д. Ковалюк¹, І.Г. Ткачук¹, В.В. Нетяга¹,
О.С. Литвин^{2,3}

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

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарєва НАНУ, просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

³ Київський університет ім. Бориса Грінченка, вул. Бульварно-Кудрявська, 18/2, 04053 Київ, Україна

(Одержано 20.10.2017, у відредагованій формі – 02.11.2017, опубліковано online 24.02.2018)

В даній роботі вперше досліджено зв'язок між морфологією, хімічним складом і фотоелектричними властивостями вертикальних іонотронних наноструктур, сформованих на основі шаруватого напівпровідника InSe та іонної солі RbNO₃. Встановлено, що максимальну фоточутливість мають наноструктури, які складаються з 2D шарів InSe, ультратонких шарів оксиду In₂O₃ і кільцевих наноструктур іонної солі, які розташовані в площинах (0001) кристалу InSe періодично вздовж його кристалічної вісі С. Встановлений зв'язок між морфологією гетерограниць і спектральним розподілом фотопровідності для іонотронних наноструктур, сформованих на основі кристалів GaSe і InSe і іонних солей MeNO₃ (Me = K, Rb). Досліджено імпедансні спектри, спектральний розподіл фоточутливості та морфологію поверхонь вертикальних іонотронних структур, сформованих на основі 2D шаруватого напівпровідника n-InSe та іонної солі RbNO₃.

Ключові слова: Нанокмпозит, 2D матеріал, Наноструктури, Індій селен, Галій селен.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01020](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01020)

PACS numbers: 81.05.Hd, 81.07. – b

1. ВСТУП

Напівпровідникові 2D матеріали InSe і GaSe перспективні для виготовлення фотоприймачів і випромінювачів світла в широкому діапазоні оптичного спектру (від УФ до ближнього ІЧ) [1, 2]. Фізичні властивості 2D матеріалів A³B⁶ відрізняються від властивостей об'ємних (3D) кристалів. Застосовуючи локальне деформування 2D шарів A³B⁶ на нанометровому масштабному рівні (“strain engineering”) можна реалізувати однофотонні емітери, які є основним функціональним блоком квантових комп'ютерів і створити нанотекстуровані поверхні з високим квантовим виходом люмінесценції в широкому діапазоні оптичного спектру [3]. На зонні параметри, електричні і оптичні властивості цих матеріалів крім деформування, також можна впливати прикладанням сильного електричного поля в перпендикулярному до площини шарів напрямку.

Селенід індію є одним з найбільш перспективних 2D матеріалів [4]. Структурно досконалі 2D кристали InSe характеризуються більш високими значеннями рухливості електронів ($> 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$) в порівнянні з іншими 2D матеріалами. Він також більш стійкий відносно впливу оточуючого середовища (молекул O₂, H₂O) [5]. На основі цього матеріалу створені ван-дер-ваальсові гетероструктури з високою якістю гетерограниць: фотодетектори “графен-InSe” [4], випромінювачі “n-InSe-p-InSe”, “n-InSe-p-GaSe” з високими експлуатаційними параметрами, фототранзистори [1], а також гетеропереходи p-InSe/n-In₂O₃ [5].

Інтенсивне дослідження 2D матеріалів призвело до створення нового класу структур, які мають “іоно-

тронні” властивості [6, 7]. Вони складаються з тонких шарів напівпровідників з 2D провідністю, оксидів металів і матеріалів з іонною провідністю. Провідність носіїв заряду в напівпровідниковому шарі іонотронних структур залежить від руху іонів електроліту, на який можна впливати прикладанням невисокої (~ декількох В) постійної напруги. При певних значеннях цієї напруги на гетерограниці “електроліт – 2D напівпровідник” може виникати висока концентрація електронів (наприклад, $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в шарах оксиду InO_x [8]). Вона обумовлена електростатичною взаємодією між іонами в електроліті і індукованими електричними зарядами в 2D шарі напівпровідника. Електричний подвійний шар, який сформований електронами і іонами, може мати товщину ~ 0,5 нм. Цим забезпечуються висока питома ємність (~ 10³ мкФ/см²) і висока напруженість електричного поля (~ 10⁷ В/см) на нанорозмірних ділянках гетерограниці іонотронних структур [6].

Твердотільні іонотронні структури на основі шаруватих кристалів GaSe, InSe та іонних солей MeNO₃ (Me = K, Na, Rb) можуть бути виготовлені шляхом впровадження розплавів іонних солей у ван-дер-ваальсовий простір між шарами цих кристалів [9, 10]. Дослідження хімічного складу, структури і морфології цих матеріалів показали, що їх можна розглядати як вертикальні іонотронні структури типу “2D напівпровідник – оксид Ga (In) – іонна сіль”. Формування оксиду на гетерограницях між іонною сіллю і шарами напівпровідника при такій технології має місце при розкладанні іонних солей на нітриди і нітрати [9]. При цьому змінюються морфологія і хімічний склад гетерограниць цих структур [9, 11]. Фотоелектричні властивості тради-

* chimsp@ukrpost.ua

ційних МДН структур добре досліджені різними авторами [12]. Механізми фотопровідності іонотронних структур практично не досліджені. Ефективним методом дослідження фотопровідності гетерофазних матеріалів є метод імпедансної спектроскопії [13], який використовується також для вивчення іонної провідності іонних наноконкомпозитів [9, 14]. В даній роботі досліджувались вплив оптичного випромінювання на електричний імпеданс наноконкомпозитних іонотронних структур, створених на основі шаруватого напівпровідника InSe та іонної солі RbNO₃, і спектральний розподіл fotocутливості цих структур.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Виготовлення наноконкомпозитних іонотронних структур проводилось за технологією [9, 10]. Розплавлена іонна сіль RbNO₃ впроваджувалась між шарами кристалів InSe при температурі 412 °С, час експозиції складав 12 хвилин.

Дослідження морфології поверхні зразків наноконкомпозитних матеріалів здійснювалось за допомогою атомного силового мікроскопу (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension™ 3000 (Digital Instruments). Вимірювання проводились після виготовлення зразків за кімнатних умов на повітрі (ex situ) в режимі періодичного контакту (Tapping mode™). Для проведення досліджень використовувались поверхні наноконкомпозитних матеріалів, які отримувались як після сколювання кристалів вздовж площин (0001), так і після їх промивання в дистильованій воді [9]. Перед вимірюваннями проводилось просушування зразків у вакуумі при температурі ~ 60 °С протягом 6 годин.

В даній роботі досліджувались вертикальні структури. Для них вимірювання струму проводились вздовж вісі С кристалу. Постійна напруга прикладалась вздовж цієї вісі [4, 15]. Для виготовлення іонотронних структур використовувались вирощені методом Бріджмена високоомні монокристали InSe, які мали кристалічну структуру у-політипу, n-тип провідності з концентрацією електронів ~ 10¹⁵ см⁻³ при кімнатній температурі. З великих зливків монокристалів механічним сколюванням вздовж шарів відокремлювались пластинки розміром 4×4×0,2 мм. На фронтальній поверхні (0001) наноконкомпозитного матеріалу термічним розпиленням в вакуумі осаджувався тонкий (товщина ~ десятків нм) шар In, який використовується як омичний контакт для 2D матеріалів InSe. Для запобігання окисленню шару In на його поверхню нанесений тонкий (товщина ~ 20 нм) шар Au.

Частотні характеристики ємності і електропровідності структур вимірювались при кімнатній температурі в темноті і при освітленні за допомогою вимірювача електричного імпедансу фірми Solartron Analytical (модель FRA 1255). Під час вимірювання імпедансу структури засвічувались немодульованим білим світлом. Інтегральна густина світлового потоку на фронтальній поверхні пристрою при цьому складала ~ 200 мкВт/см².

Спектри fotocутливості структур досліджувались з використанням модульованого світлового потоку за допомогою монохроматора МДР-3. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності визначав-

ся відношенням величини фотоструму до кількості падаючих на зразок фотонів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Дослідження електричного імпедансу вертикальних іонотронних наноструктур, сформованих на основі InSe і RbNO₃

Схематичне зображення вертикальної іонотронної наноструктури приводиться на рис. 1. Дослідження електричного імпедансу такої наноструктури при освітленні проводились по схемі, показаній на рис. 2. Сформовані на основі InSe і RbNO₃ іонотронні наноструктури складались з розташованих вздовж вісі С 2D шарів InSe і осаджених в площинах (0001) шарів InSe острівців іонної солі [9]. Вони мали висоту меншу ширини ван-дер-ваальсівської щілини для InSe (~ 0,35 нм) і формували в площинах (0001)

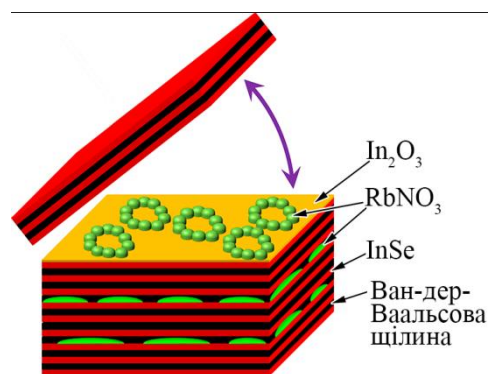


Рис. 1 – Схематичне зображення виготовленого при 412 °С іонотронного матеріалу

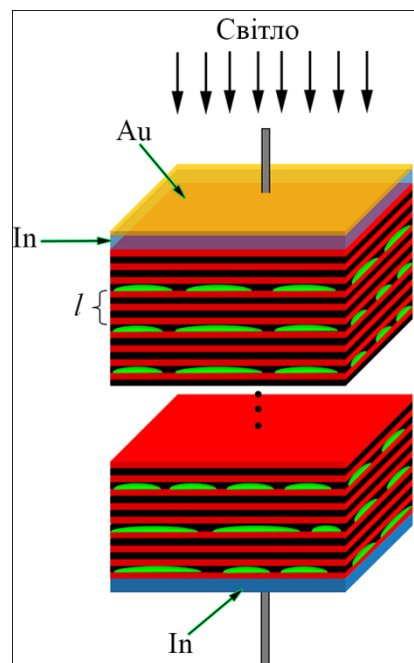


Рис. 2 – Схематичне зображення досліджуваної іонотронної структури. *l* – відстань між впровадженими у ван-дер-ваальсові щілини InSe наноструктурами іонної солі

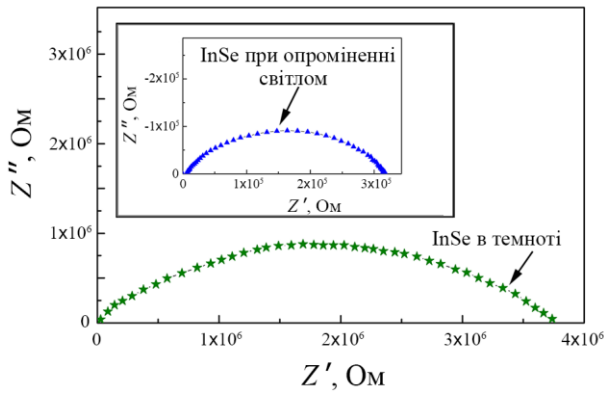


Рис. 3 – Діаграми Коул-Коула для чистих кристалів InSe, які вимірювались в темноті і при освітленні

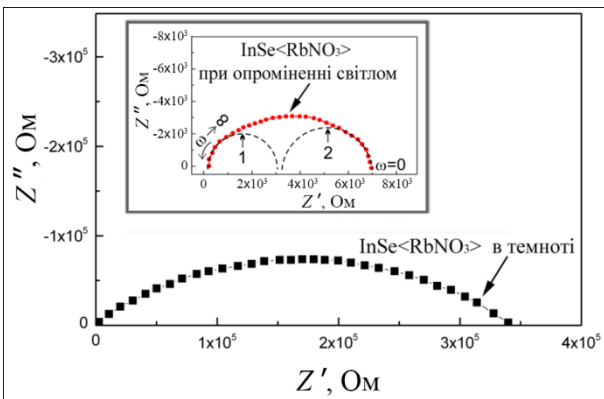


Рис. 4 – Діаграми Коул-Коула для іонотронних структур InSe <RbNO₃>, виготовлених при 412 °С, які вимірювались в темноті і при освітленні

нанорозмірні кільця з діаметром < 50 нм. Поверхнева густина масивів кілець складала ~ (10⁹-10¹⁰) см⁻².

Подвійний електричний шар в іонотронних наноструктурах виникає при прикладанні до них постійної напруги [6, 7], значення якої вибирається з певного інтервалу (“електрохімічного вікна електроліту”). Її максимальне значення не може перевищувати величини напруги розпаду електроліту. Для твердотільних нанокмпозитів “RbNO₃-Al₂O₃” вона складає ~ 4 В [16]. Для іонотронних структур внаслідок перерозподілу напруги між напівпровідником, іонною сіллю і металічними контактами вона може досягати ~ 12 В [7]. В даній роботі ми досліджували електричний імпеданс іонотронних наноструктур при прикладанні до них постійної напруги ~ 8 В. На рис. 3,4 показані діаграми Коул-Коула для чистих кристалів InSe і нанокмпозитного матеріалу InSe<RbNO₃>, синтезованого при T = 412 °С. Вони вимірювались при кімнатній температурі в темноті і при освітленні. При освітленні цих матеріалів площа діаграм сильно зменшується. Це свідчить про значну фоточутливість досліджуваних матеріалів. Характеристики комплексного імпедансу мають вигляд деформованого півкола, центр якого не лежить на вісі дійсних значень імпедансу Z'. Такий ефект раніше спостерігався для нанокмпозитних матеріалів InSe-RbNO₃, RbNO₃-Al₂O₃, CsNO₃-Al₂O₃ [9, 14, 16]. Він пов'язаний з розподілом часів релаксації для іонного матеріалу, напівпровідника і мате-

ріалів електродів. Аналіз результатів імпедансних досліджень проводився за допомогою моделі паралельно включених між собою опору R і ємності C [9,14]. Залежності питомої ємності та опору від частоти для чистих кристалів InSe і нанокмпозитного матеріалу InSe<RbNO₃>показані на рис. 5, 6. Для іонотронних наноструктур InSe<RbNO₃>при освітленні спостерігаються значні зміни як електричної ємності, так і активного опору.

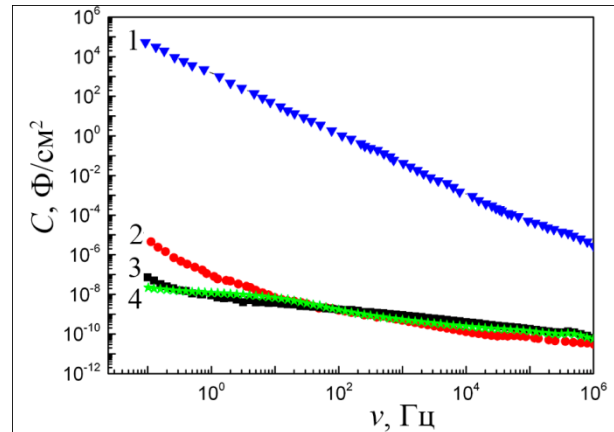


Рис. 5 – Залежності питомої ємності від частоти для чистих кристалів InSe та іонотронних структур InSe<RbNO₃>, які вимірювались в темноті і при освітленні: 1 – іонотронна структура при освітленні; 2 – іонотронна структура в темноті; 3 – чистий кристал InSe при освітленні; 4 – чистий кристал InSe в темноті

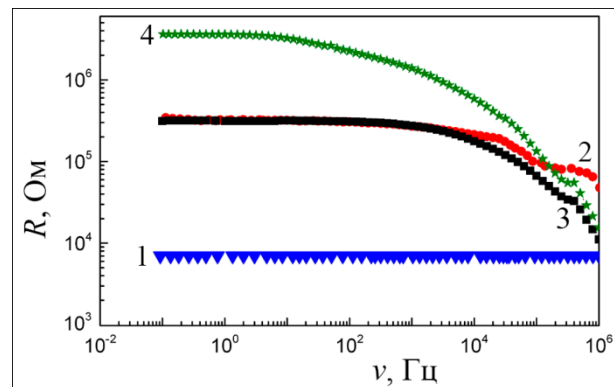
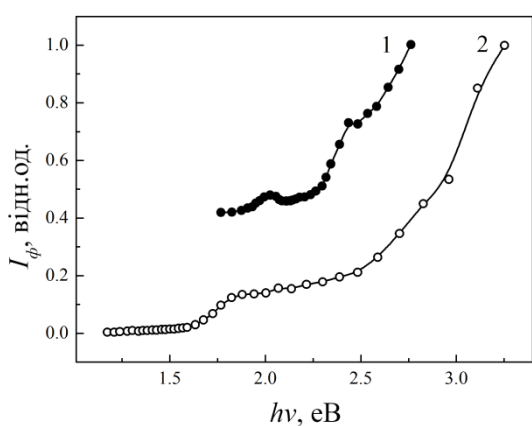


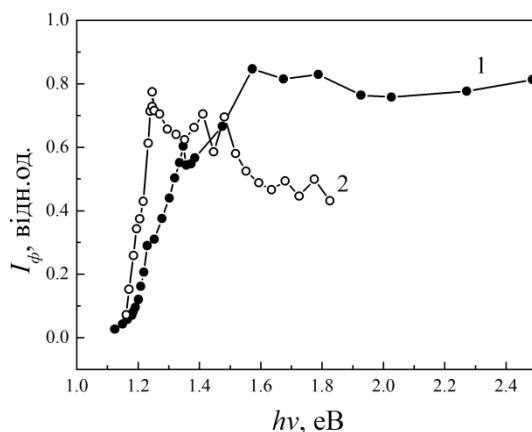
Рис. 6 – Залежності опору від частоти для чистих кристалів InSe і іонотронних структур InSe<RbNO₃>, які вимірювались в темноті і при освітленні: 1 – іонотронна структура при освітленні; 2 – іонотронна структура в темноті; 3 – чистий кристал InSe при освітленні; 4 – чистий кристал InSe в темноті

Для чистих кристалів InSe електрична ємність при освітленні не змінюється (рис. 5, крива 3), а значення опору зменшується (рис. 6, крива 3), як це зазвичай спостерігається для напівпровідникових матеріалів при поглинанні світла і генерації нерівноважних носіїв струму. Значення ємності для затемнених іонотронних структур в області низьких частот (рис. 5, крива 2) більше ніж для чистих кристалів InSe (рис. 5, крива 4). Ємність іонотронних структур сильно зростає при їх освітленні (рис. 5, крива 1) в широкому діапазоні частот (10⁰-10⁶) Гц. Фоточутливість іонотронних структур значно перевищує за ве-

личною фоточутливістю монокристалів InSe. Вона спостерігається тільки при прикладанні постійної напруги $\sim (5-10)$ В для іонотронних структур, які мають сформований ультратонкий шар оксиду In_2O_3 на гетерограницях між іонною сіллю RbNO_3 і шарами InSe. Для цих структур при значеннях прикладеної напруги > 10 В (поза межами “електрохімічного вікна твердого електроліту”) ефекти зростання фотоемності і фоточутливості не спостерігаються. Однак вони відновлюються при зниженні величини постійної напруги до значень $\sim 5-10$ В. На відміну від традиційних МОН структур, для іонотронних структур електричний пробій і руйнування окислу при високих напругах не спостерігаються [6, 7]. Звертають на себе увагу особливості у височастотній (1) і низькочастотній (2) областях імпедансного спектру (рис. 4), які проявляються при освітленні іонотронної структури.



а

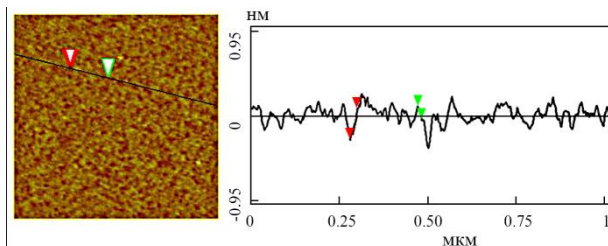


б

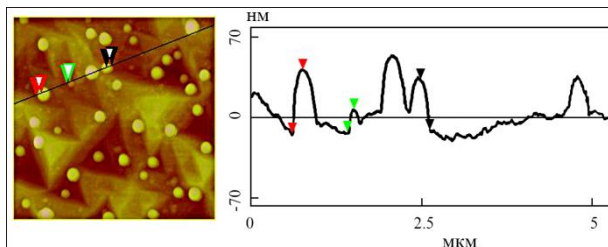
Рис. 7 – Спектральний розподіл фоточутливості для кристалів GaSe (а) та InSe (б) та іонотронних структур, сформованих на їх основі при кімнатній температурі для чистих кристалів (крива 1), для іонотронних структур GaSe$\langle\text{KNO}_3\rangle$ (а, крива 2) та InSe$\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (б, крива 2)

На рис. 7а приведені спектральні залежності фотоструму при $T = 300$ К для більш м'якого (по відношенню до механічних властивостей) в порівнянні з InSe шаруватого кристалу GaSe та іонотронної структури GaSe$\langle\text{KNO}_3\rangle$. Досліджені при $T = 300$ К спектральні характеристики фотопровідності для іонот-

ронної структури InSe$\langle\text{RbNO}_3\rangle$ і чистих кристалів InSe показані на рис. 7б Для іонотронних структур GaSe$\langle\text{KNO}_3\rangle$ (рис. 7а, крива 2) в порівнянні з чистими кристалами спостерігається суттєве зміщення розподілу фотоструму у довгохвильову область відносно енергії, яка відповідає краю фундаментального поглинання GaSe ($h\nu \sim 2,0$ eВ). Для іонотронних структур InSe$\langle\text{RbNO}_3\rangle$ таке зміщення відносно енергії, яка відповідає ширині забороненої зони InSe ($E_g \sim 1,2$ eВ), практично не спостерігається. Ми пов'язуємо ефект існування значної фоточутливості в іонотронних матеріалах при енергіях $h\nu < E_g$ з формуванням нанотекстурованої границі розділу між іонною сіллю і шаруватим кристалом при пластичній деформації InSe і особливостями фотопровідності в структурах, сформованих на основі анізотропних шаруватих кристалів [17]. Дійсно, на АСМ-зображенні поверхні GaSe (рис. 8б) спостерігаються нанорозмірні порожнини, які мають форму тригранної піраміди і охоплюють декілька шарів кристалу. Вони виникають в результаті пластичного деформування поверхні (0001) кристалу, яке відбувається під дією тиску молекул O_2 при термічному розкладанні розплаву KNO_3 на нітрити і нітрати у ван-дер-ваальсових щілинах GaSe.



а



б

Рис. 8 – АСМ-зображення гетерограниці між шаруватим кристалом та іонною сіллю для іонотронних структур InSe $\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (а), та GaSe$\langle\text{KNO}_3\rangle$ (б)

Пірамідальні площини ковзання дислокацій проходять через атоми селену. Вони орієнтовані вздовж кристалографічних напрямків $\{11-20\}$, перетинаються під кутом 60° в площині (0001) шарів GaSe і мають кут нахилу відносно цієї площини $0 < \varphi < 90^\circ$ [9]. На цьому АСМ-зображенні спостерігаються також сферичні частинки KNO_3 , які залишилися на поверхні GaSe після промивання структури GaSe$\langle\text{KNO}_3\rangle$ у воді. Поверхню розділу структури InSe$\langle\text{RbNO}_3\rangle$ можна вважати майже атомарно гладкою (рис. 8а).

При нормальному падінні світла на нанотекстуровану поверхню і проходженні в глибину кристалу,

де генеруються нерівноважні носії струму, спостерігається його відхилення від нормалі до поверхні (0001) кристалу. В цьому випадку світловий вектор E має дві складові: паралельну відносно вісі C кристалу ($E \parallel C$) і перпендикулярну до неї ($E \perp C$). Оптична анізотропія шаруватих кристалів проявляється в значній різниці коефіцієнтів поглинання світла в області фундаментального поглинання для різних поляризацій світла, а також в різних правилах відбору для оптичних переходів для цих поляризацій [3]. При падінні світла на наноструктуровані поверхні кристалів зростає вклад $E \parallel C$ компоненти в поглинання. Це призводить до зростання інтенсивності фотолюмінесценції 2D матеріалів InSe [3] і до зміщення довгохвильового краю спектрального розподілу фотопровідності структур на основі InSe в область енергій фотонів $h\nu < E_g$ [17].

3.2 Обговорення

Ефект збільшення ємності класичних бар'єрних МДН структур при освітленні (фотоємність) обумовлений зменшенням рівноважної ширини області просторового заряду (ОПЗ) цих структур [12]. Фоточутливість цих пристроїв залежить від поверхневої рекомбінації і поверхневого прилипання нерівноважних носіїв заряду. Ефект фотоємності спостерігається також для тонких (товщина $\sim 0,2$ мкм) шарів GaAs при формуванні ОПЗ на гетерограниці "плівка-підкладка" [36] і для аморфного Si. [19]. Ці структури характеризуються низькими значеннями питомої електричної ємності ($\sim 10^{-10}$ Ф/см²) і коефіцієнту перекриття по освітленню (< 10). Фотоємність досліджуваних іонотронних структур має іншу природу. Вона пов'язана з формуванням ОПЗ при змочуванні поверхні нанорозмірних острівців оксиду In₂O₃ розплавленою іонною сіллю і з створенням подвійного електричного шару при прикладанні до структури постійної напруги [6, 7, 16]. Висока іонна провідність таких наноконкомпозитів пов'язана з високою концентрацією дефектів на гетерограницях між оксидом і іонною сіллю, де здійснюється іонний транспорт [14, 16]. In₂O₃ – широкозонний напівпровідник ($E_g = 3,75$ еВ при $T = 300$ К), який має n -тип провідності і характеризується високою рухливістю носіїв заряду (~ 160 см²·В⁻¹·с⁻¹) та прозорістю у видимому оптичному діапазоні. Висока електрична провідність тонких плівок In₂O₃ пов'язана з високими концентраціями електронів, які у віддалених при $T = 400$ °С зразках можуть досягати значень $\sim 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [20]. Це дозволяє їх використовувати як металевий електрод у МДН структурах [12]. Дослідження структур In₂O₃-InSe показують, що при таких концентраціях шар In₂O₃ – вироджений, і при контакті n -In₂O₃ з напівпровідником n -InSe енергетичний бар'єр не виникає [21]. Це означає, що ОПЗ на гетерограницях між цими напівпровідниковими матеріалами не впливає на сумарну електричну ємність іонотронної структури з електричним подвійним шаром.

In₂O₃ має тенденцію до росту сильно орієнтованих кристалітів шляхом міграції дефектів в напрямку границь зерен, що призводить до формування впорядкованих за розмірами і морфологією наноструктур. Кожний точковий дефект (вакансія кисню) е

двічі іонізованим донором і поставляє два електрони в електричну провідність матеріалу [20]. При прикладанні до структури постійної напруги позитивно заряджені іони Rb⁺ в острівцях іонної солі і електрони в шарі In₂O₃ зміщуються до гетерограниці "іонна сіль – оксид", формуючи при цьому електричний подвійний шар. Напруженість електричного поля в області цієї гетерограниці сильно зростає. Внаслідок прояву ефекту електростатичного легування [6, 7] вироджений широкозонний оксид In₂O₃ проявляє металеву провідність, яка обумовлена високою концентрацією електронів [8]. При контакті між матеріалом з високою іонною провідністю і напівпровідниковим електродом, який добре проводить електричний струм, з боку твердого електроліту виникає ОПЗ. Вона має товщину [22] $L_i = (\varepsilon kT / e^2 n_i)^{1/2}$, де ε – діелектрична постійна іонного матеріалу, k – постійна Больцмана, T – температура зразка, e – заряд електрону, n_i – концентрація мобільних іонів на гетерограниці між іонним матеріалом і оксидом. Ємність електричного подвійного шару C визначається товщиною ОПЗ [22] $C \sim \varepsilon / 4\pi L_i$.

При опроміненні іонотронних структур світлом з області фундаментального поглинання InSe збільшується концентрація електронів на гетерограницях між іонною сіллю і оксидом за рахунок фотозбуджених електронів у напівпровіднику InSe. Умови електронейтральності в цій області іонного наноконкомпозиту виконуються при збільшенні концентрації мобільних іонів Rb⁺. Їх іонний радіус ($\sim 1,9$ Å) визначає максимальну ємність в конденсаторах з електричним подвійним шаром [16]). Зростання n_i при освітленні структури призводить до зменшення L_i і збільшення ємності електричного подвійного шару C .

Особливості, які спостерігаються у високочастотній (1) і низькочастотній (2) областях імпедансного спектру на діаграмі Коул-Коула освітленої іонотронної наноструктури (рис. 4), пов'язані з іонним і електронним транспортом в цих структурах. Згідно моделі кубічних блоків, провідність іонного наноконкомпозита обумовлена як електричним зарядом, сформованим на поверхні нанорозмірних зерен після їх змочування розплавом іонної солі, так і провідністю об'єму зерен [16]. Сильна зміна ОПЗ на гетерограницях між іонною сіллю і наночастинками оксиду зазвичай знаходить своє відображення в імпедансних спектрах іонних наноконкомпозитів [14].

Фоточутливість об'ємних чистих кристалів n -InSe вздовж кристалографічної вісі C обмежена високою концентрацією дефектів упаковки, які обумовлюють малі значення дифузійної довжини для нерівноважних фотоносіїв (\sim декількох мкм) в цих кристалах [23]. У досліджуваних іонотронних структурах (рис. 2) кільцеві іонні наноструктури сформовані в площинах (0001), які знаходяться вздовж вісі C на малій відстані l (\sim десятків нм) одна відносно іншої. Вона значно менша значення дифузійної довжини нерівноважних носіїв для кристалів InSe. При прикладанні постійної напруги зміщення V_s до площини 2D шарів (0001) чистого кристалу n -InSe генеровані світлом носії струму (електрони і дірки) під дією електричного поля переміщуються в протилежних напрямках. Величина фотоструму в цьому випадку [13]

визначається формулою: $\Delta I = [e\alpha P/h\nu] \cdot \pi/\pi$, де e – заряд електрону, t – товщина зразка, α – коефіцієнт поглинання світла, P – потужність світлового потоку, $h\nu$ – енергія фотону, π/π – відношення часу життя неосновних носіїв τ_l до часу транзиту τ_t (переносу електронів між контактами) в InSe. Фоточутливість вертикальних 2D структур: $R = \Delta I/P = (e\alpha P/h\nu) \cdot (\pi/\pi)$ пропорційна відношенню між часом життя неосновних носіїв (дірок в n -InSe) і часом транзиту електронів τ_t в цьому матеріалі. Величина τ_t залежить від відстані між контактами t , прикладеної постійної напруги V_s і величини рухливості електронів μ [4]: $\tau_t = t^2/\mu V_s$. Збільшення фоточутливості в 2D матеріалах обумовлено малою товщиною t напівпровідникового шару. Фоточутливість зростає при високих напругах зміщення V_s . Ці умови виконуються для досліджуваних об'ємних іонотронних структур. В них перенос носіїв відбувається між 2D шарами InSe (товщина яких $t \sim$ десятків нм) в умовах високої напруженості електричного поля, створеної наноконденсаторами з подвійним електричним шаром.

4. ВИСНОВКИ

Вперше досліджено зв'язок між морфологією, хімічним складом і фотоелектричними властивостями вертикальних іонотронних наноструктур, сформованих на основі шаруватого напівпровідника InSe та іонної солі RbNO₃. Встановлено, що максимальну фоточутливість мають наноструктури, які складаються з 2D шарів InSe, ультратонких шарів оксиду In₂O₃ і кільцевих наноструктур іонної солі, які розташовані в площинах (0001) кристалу InSe періодично вздовж його кристалічної осі C . Необхідною умовою для досягнення високої фоточутливості в іонотронних структурах є створення іонного нанокмпозиту з високою іонною провідністю на гетерограницях між іонною сіллю і оксидом n -In₂O₃. Висока

фотопровідність в цих структурах пов'язана з формуванням наноконденсаторів з електричним подвійним шаром при прикладанні до структур постійної напруги ($5 \text{ В} < V < 10 \text{ В}$) і з переносом нерівноважних носіїв струму в сильному електричному полі, створеному цими наноконденсаторами. Встановлений зв'язок між морфологією гетерограниць і спектральним розподілом фотопровідності для іонотронних наноструктур, сформованих на основі кристалів GaSe і InSe та іонних солей MeNO₃ (Me = K, Rb).

Досліджено імпедансні спектри, спектральний розподіл фоточутливості і морфологію поверхонь вертикальних іонотронних структур, сформованих на основі 2D шаруватого напівпровідника n -InSe і іонної солі RbNO₃. Встановлено, що максимальну фоточутливість мають наноструктури, які складаються з 2D шарів InSe, ультратонких шарів оксиду In₂O₃ і кільцевих наноструктур іонної солі, при прикладанні до них постійної напруги ($5 \text{ В} < V < 10 \text{ В}$). Вона пов'язана з формуванням на гетерограницях між напівпровідником і іонною сіллю нанокмпозиту "In₂O₃ – іонна сіль" з високою іонною провідністю і наноконденсаторів з подвійним електричним шаром, створеним електронами напівпровідника і іонами Rb⁺. Значне збільшення фоточутливості об'ємних нанокмпозитних іонотронних матеріалів пов'язується з особливостями рекомбінації нерівноважних носіїв струму при їх транспорті через 2D шари InSe в умовах сильного електричного поля, створеного наноконденсаторами. Встановлений зв'язок між спектральним розподілом фотопровідності іонотронних структур і морфологією гетерограниць, сформованих при впровадженні розплавів іонних солей RbNO₃ і KNO₃ у ван-дер-ваальсівські щілини шаруватих кристалів InSe і GaSe.

Photoelectric Properties of Nanocomposite Ionotronic Structures Based on 2D Layered Semiconductor InSe and a Melt of Ionic RbNO₃ Salt

A.P. Bakhtinov¹, V.M. Vodopyanov¹, V.I. Ivanov¹, Z.D. Kovalyuk¹, I.G. Tkachuk¹, V.V. Netyaga¹, O.S. Lytvyn^{2,3}

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

² *Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, pr. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine*

³ *Borys Grinchenko Kyiv University, 18/2, Bulvarno-Kudriavska str., 04053 Kyiv, Ukraine*

In this work the relation between the morphology, chemical composition and photoelectric properties of vertical ionotronic nanostructures based on layered semiconductor InSe and ionic RbNO₃ salt was investigated. It is established that nanostructures consisting of 2D InSe layers, ultrathin layers of In₂O₃ oxide and annular nanostructures of the ionic salt, which are located in the (0001) planes of InSe crystal periodically along main crystal axis, have a maximum photosensitivity. The connection between the heterogeneous morphology and the spectral distribution of photoconductivity for the ionotronic nanostructures formed on the basis of GaSe and InSe crystals and ionic MeNO₃ salts (Me = K, Rb) is established. Impedance spectra, spectral distribution of photosensitivity and morphology of the surfaces of vertical ionotronic structures, formed on the basis of 2D layered semiconductor n -InSe and ionic RbNO₃ salt has been investigated.

Keywords: Nanocomposite, 2D material, Nanostructures, Indium selenide, Gallium selenide.

Фотоэлектрические свойства нанокompозитных ионотронных структур, сформированных на основе 2D слоистого полупроводника InSe и ионной соли RbNO₃

А.П. Бахтинов¹, В.Н. Водопьянов¹, В.И. Иванов¹, З.Д. Ковалюк¹, И.Г. Ткачук¹, В.В. Нетяга¹,
А.С. Литвин^{2,3}

¹ *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Черновицкое отделение,
ул. И. Вильде, 58001 Черновцы, Украина*

² *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкаре́ва НАН Украины, просп. Науки, 41, 03028 Киев,
Украина*

³ *Киевский университет им. Бориса Гринченко, ул. Бульварно-Кудрявская, 18/2, 04053 Киев, Украина*

В данной работе впервые исследована связь между морфологией, химическим составом и фотоэлектрическими свойствами вертикальных ионотронных наноструктур, сформированных на основе слоистого полупроводника InSe и ионной соли RbNO₃. Установлено, что максимальную светочувствительность имеют наноструктуры, состоящие из 2D слоев InSe, ультратонких слоев оксида In₂O₃ и кольцевых наноструктур ионной соли, которые расположены в плоскостях (0001) кристалла InSe периодически вдоль его кристаллической оси *C*. Установлена связь между морфологией гетерограниц и спектральным распределением фотопроеводимости для ионотронных наноструктур, сформированных на основе кристаллов GaSe и InSe и ионных солей MeNO₃ (Me = K, Rb). Исследованы импедансные спектры, спектральное распределение фотоувствительности и морфологию поверхности вертикальных ионотронных структур, сформированных на основе 2D слоистого полупроводника *n*-InSe и ионной соли RbNO₃.

Ключевые слова: Нанокompозит, 2D материал, Наноструктуры, Индий селен, Галлий селен.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Buscema, J.O. Island, D.J. Groenendijk, S.I. Blanter, G.A. Steele, H.S. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3691 (2015).
2. S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutiérrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V.V. Plashnitsa, R.D. Robinson, R.S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M.G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J.E. Goldberger, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
3. M. Brotons-Gisbert, D. Andres-Penares, J. Suh, F. Hidalgo, R. Abargues, P.J. Rodriguez-Canto, A. Segura, A. Cros, G. Tobias, E. Canadell, P. Ordejon, J. Wu, J.P. Martinez-Pastor, J.F. Sanchez-Royo, *Nano Lett.* **16**, 3221 (2016).
4. G.W. Mudd, S.A. Svatek, L. Hague, O. Makarowsky, Z.R. Kudrynskiy, C.J. Mellor, P.H. Beton, L. Eaves, K.S. Novoselov, Z.D. Kovalyuk, E.E. Vdovin, A.J. Marsden, N.R. Wilson, A. Patane, *Adv. Mater.* **27**, 3760 (2015).
5. N. Balacrishnan, Z.R. Kudrynskiy, E.F. Smith, M.W. Fay, O. Makarovskiy, Z.D. Kovalyuk, L. Eaves, P.H. Beton, A. Patane, *2D Materials* **4**, 025043 (2017).
6. S. Lin, A. McCreary, N. Briggs, S. Subramanian, K. Zhang, Y. Sun, X. Li, N.J. Borys, H. Yuan, S.K. Fullerton-Shirey, A. Chernikov, H. Zhao, S. McDonnell, A.M. Lindenberg, K. Xiao, B.J. LeRoy, M. Drndic, J.C.M. Hwang, J. Park, M. Chhowalla, R.E. Schaak, A. Javey, M.C. Hersam, J. Robinson, M. Terrones, *2D Materials* **3**, 042001 (2016).
7. Y.J. Zhang, M. Yoshida, R. Suzuki, U. Iwasa, *2D Materials* **2**, 044004 (2015).
8. R. Misra, M. McCarthy, A.F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052905 (2007).
9. A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, O.S. Lytvyn, *Solid State Ionics* **273** No5, 59 (2015).
10. Z.R. Kudrynskiy, V.V. Netyaga, *J. Nano-Electron. Phys.* **5**, 03028 (2013).
11. J. Brojerdi, G. Tyuliev, D. Fargues, M. Eddrieff, M. Balkanski, *Surf. Interf. Anal.* **25**, 111 (1997).
12. В.А. Зуев, В.Г. Попов. *Фотоэлектрические МДП-приборы* (Москва: Радио и связь: 1983).
13. Т. Komissarova, D. Khokhlov, L. Ryabova, Z. Dashevsky, V. Kasiyan, *Phys. Rev. B.* **75**, 195326 (2007).
14. M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary, K. Shahi, *Physica B* **364**, 306 (2005).
15. W.J. Yu, Y. Liu, H. Zhou, A. Yin, Z. Li, Yu. Huang, X. Duan, *Nat. Nanotech.* **8**, 952 (2013).
16. Н.Ф. Уваров, *Успехи химии* **76**, 454 (2007).
17. V.N. Katerinchuk, Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, *Tech. Phys.* **59**, 407 (2014).
18. N.V. Gorev, I.E. Kodzheshirova, E.N. Privalov, N. Khuchua, L. Khvedelidze, M.S. Shur, *Solid-State Electron.* **49**, 343 (2005).
19. D. Caputo, G. de Cesare, A. Nascetti, F. Palma, M. Petri, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1229 (1998).
20. Z. Yuan, X. Zhu, X. Wang, X. Cai, B. Zhang, D. Qiu, H. Wu, *Thin Solid Films* **519**, 3254 (2011).
21. V.M. Katerynchuk, M.Z. Kovalyuk, *Semiconductors* **44**, 1212 (2010).
22. S. Bredikhin, T. Hattori, M. Ishigame, *Phys. Rev. B* **50**, 2444 (1994).
23. A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **54**, 876 (1983).