

Исследование изотипных фоточувствительных гетероструктур (собственный окисел) — n -InSe, полученных длительным термическим окислением

© З.Д. Ковалюк[¶], О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, В.В. Нетяга

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение,
58001 Черновцы, Украина

(Получена 15 января 2007 г. Принята к печати 29 января 2007 г.)

Длительное (на протяжении 24–120 ч) окисление кристаллов n -InSe на воздухе приводит к образованию потенциального барьера, а изменение режимов термического окисления влияет на электрические и фотоэлектрические параметры полученных структур. Поведение вольт-амперных характеристик гетероструктур (собственный окисел) — n -InSe обусловлено суперпозицией диффузионного и шунтирующих токов. Изменения в спектрах фоточувствительности связаны с образованием таких фаз окислов, как In_2O_3 и $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$. Установлено, что гетероструктура (собственный окисел) — n -InSe является структурой типа полупроводник–диэлектрик–полупроводник.

PACS: 72.10.Jv, 72.40.+w, 73.40.Ty, 81.65.Mq, 85.60.Dw

1. Введение

Слоистые кристаллы группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$, к которым принадлежит моноселенид индия, привлекают исследователей прежде всего особенностями своего химического строения. Слабая связь Ван-дер-Ваальса между слоями позволяет легко получать пластины этих соединений произвольной толщины с практически идеальной зеркальной поверхностью. Они не требуют дополнительных обработок и поэтому с практической точки зрения являются удобным объектом при изготовлении гетероструктур (ГС). Селенид индия ($E_g \approx 1.2$ эВ) все еще остается привлекательным материалом для использования в эффективных фотопреобразователях [1]. Известно [2], что альтернативным способом формирования потенциального барьера в кристаллах InSe p -типа проводимости является термическое окисление подложек на воздухе, для которого характерны простота и дешевизна, в отличие от традиционных методов создания полупроводниковых структур. Существенным образом влияют и режимы окисления на фотоэлектрические параметры таких ГС [3–5]. Однако работы, посвященные исследованиям процессов формирования барьера в изотипных структурах (собственный окисел) — n -InSe, появились совсем недавно [6,7].

В данной работе получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существенном улучшении фотоэлектрических характеристик ГС (собственный окисел) — n -InSe в результате относительно длительного (на протяжении 24–120 ч) окисления на воздухе при температуре $T = 450^\circ\text{C}$.

2. Методика эксперимента

В качестве материала подложки при изготовлении изотипных структур использовался n -InSe с концентрацией основных носителей заряда $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\sim 400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К. Процесс термообработки проводился так же, как в работе [4]. В результате на поверхности пластин образовывались однородно окрашенные слои, цвет которых определялся продолжительностью окисления и свидетельствовал о разной толщине окисла. Максимальная толщина пленки составляла ~ 0.35 мкм. Для уменьшения влияния последовательного сопротивления толщина полученных структур доводилась до 70–80 мкм путем последовательного скалывания слоев кристалла. В качестве омических контактов использовался чистый индий.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктур (собственный окисел) — n -InSe при окислении в течение 0.25–48 ч не обнаруживали существенного выпрямления и имели почти симметричный характер по отношению к полярности смещения (см. коэффициент выпрямления k в таблице). ВАХ структур, полученных при продолжительности термообработки 72–120 ч, уже демонстрировали четко выраженные выпрямительные свойства. Так, при напряжении смещения 1.5 В прямой ток превышал обратный на 2–3 порядка. Для учета влияния последовательного сопротивления исследуемых структур измерения ВАХ проводились также с помощью фотоэлектрической методики. ГС освещались светодиодом АЛ-107 с длиной волны излучения $\lambda = 0.95$ мкм, которое прозрачно для собственного окисла, но поглощается в InSe.

[¶] E-mail: chimsp@ukrpost.ua

Электрические и фотоэлектрические параметры структур (собственный окисел)—*n*-InSe

Время окисления, ч:	0.25	24	48	72	96	120
V_{oc} , В	0.3	0.45	0.5	0.52	0.54	0.54
J_{sc} , мА/см ²	0.4	1.0	1.3	1.5	1.7	1.6
k при $V = 1.5$ В	2	3	15	1100	260	170
S_I ($\lambda = 0.66$ мкм), А/Вт	0.01	0.11	0.15	0.16	0.26	0.31
S_V ($\lambda = 0.66$ мкм), В/Вт	$5 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^4$	$3.0 \cdot 10^4$	$6.4 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^4$

Зависимости прямых ветвей ВАХ для активной области ГС (собственный окисел)—*n*-InSe в координатах фототок—фотоэдс показаны на рис. 1. В области небольших смещений фактор идеальности ВАХ исследуемых структур n принимает значение от 1.8 до 2.9. Такое поведение характеристик присуще туннелированию, но в то же время может быть вызвано шунтирующими токами [8], которые связывают с дефектами p — n -перехода. Подтверждением последнего факта стали исследования значительного количества структур, которые показали, что в этой области вид ВАХ сильно изменяется от образца к образцу. Для структур, окисленных в течение 72–120 ч, существуют 2 линейных участка на кривых $I_f(V)$. Для короткого второго участка ВАХ экспериментальные точки совпадают с кривыми, для которых $n \approx 1.2$. Это позволяет сделать вывод, что, начиная с некоторого напряжения, прямой диффузионный ток через ГС начинает превышать шунтирующие токи через их различную экспоненциальную зависимость. Поэтому основным механизмом протекания тока через ГС следует считать диффузионный [9]. На это также указывают значительная величина диффузионного потенциала и выполнение критерия справедливости диффузионной теории [10], когда $W \gg 2\phi_0 l/kT$ (W — ширина обедненной области, ϕ_0 — высота барьера, l — длина свободного пробега носителей). Как видно из рис. 1, для остальных диодов участка резкого роста тока не наблюдается, что

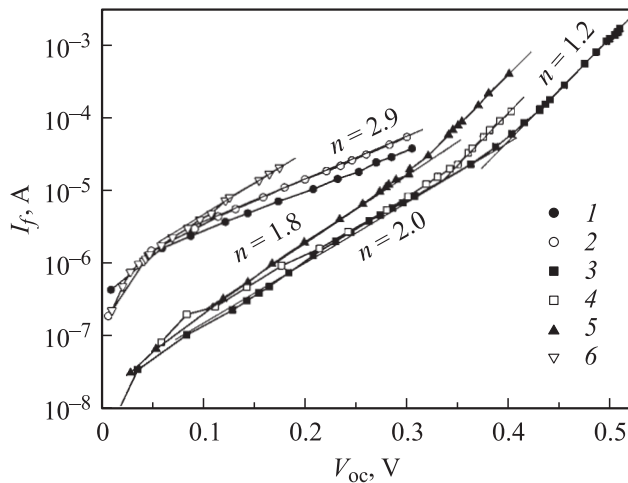


Рис. 1. Модификация зависимостей прямого тока I_f от величины фотоэдс V_{oc} при изменении времени окисления t_{ox} , ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96, 5 — 120, 6 — 0.25. $T = 293$ К.

объясняется несовершенством сформированных структур вследствие непродолжительного окисления и невысоким значением потенциального барьера.

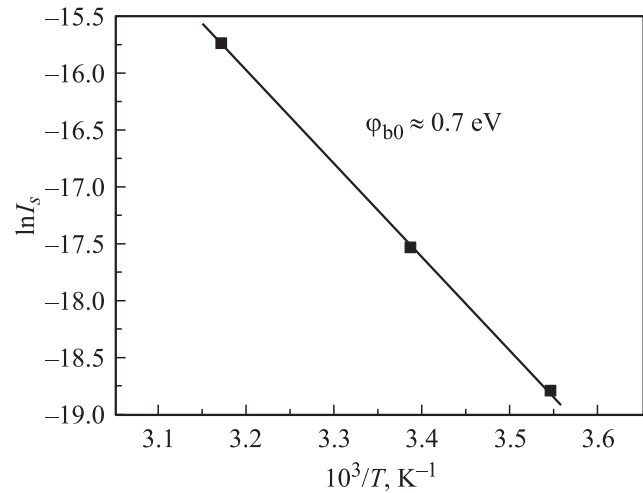


Рис. 2. Температурная зависимость тока насыщения гетероструктуры (собственный окисел)—*n*-InSe.

Параметрическую зависимость фототока I_f от фотоэдс V_{oc} для структур с выпрямительным барьером можно описать следующим выражением [10]:

$$I_f = I_s \left[\exp \left(\frac{qV_{oc}}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (1)$$

где I_s — темновой ток насыщения, величина которого описывается следующим соотношением:

$$I_s = A \exp(-\phi_b/kT). \quad (2)$$

Здесь A — коэффициент, который зависит от модели ГС, ϕ_b — эффективная высота барьера. Используя последнее уравнение, на основе температурных измерений ВАХ структуры, окисленной в течение 72 ч, построена зависимость $\ln I_s - 10^3/T$ (рис. 2). Как видно из рисунка, экспериментальные значения тока насыщения неплохо аппроксимируются прямой линией, по наклону которой можно определить величину ϕ_b . Полученное значение ~ 0.7 эВ отвечает барьерному потенциалу ϕ_{b0} при 0 К. Допуская линейную зависимость высоты барьера

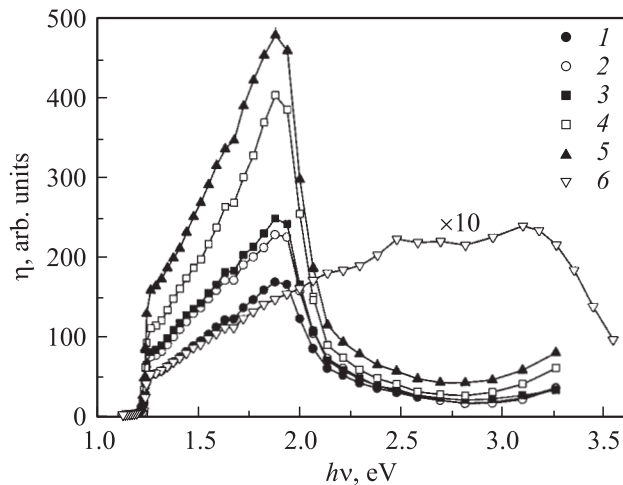


Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования для образцов со временем окисления $t_{\text{ок}}$, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96, 5 — 120, 6 — 0.25. $T = 293$ К.

ра от температуры

$$\varphi_b(T) = \varphi_{b0}(0) - \gamma_{E_g} T, \quad (3)$$

где $\gamma_{E_g} = 5.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [11] — температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны InSe, получим при 293 К $\varphi_b \approx 0.54$ эВ. Близко к этой величине было максимальное напряжение холостого хода, которое получали при засветке исследуемой структуры.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(h\nu)$ для ГС (собственный окисел)— n -InSe приведены на рис. 3. Видно, что время окисления существенным образом влияет на положение высокоэнергетического края спектров фотоотклика, а значит, — влияет на фазовый состав собственного окисла. Спектральная зависимость $\eta(h\nu)$ структур, полученных окислением InSe в течение 15 мин (рис. 3, кривая 6), имеет широкополосный характер с четким коротковолновым спадом при $h\nu > 3.2$ эВ и отсечкой на оси энергий ~ 3.6 эВ, что свидетельствует о формировании триоксида индия In_2O_3 . Переход к длительному окислению (24 ч и больше) сопровождается изменением основной фазы окисла. На спектрах фотоотклика это отображается в появлении высокоэнергетического края фоточувствительности при ~ 2.0 эВ (рис. 3, кривые 1–5), что связано с образованием новой фазы — $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$ [12,13]. Возможность существования на границе раздела слоя с другими электрофизическими характеристиками логично: сформированный в начале окисления In_2O_3 постепенно экранирует доступ воздуха к глубине кристалла и служит препятствием к росту толстых пленок селенисто-кислой соли индия, что подтверждается наличием фоточувствительности для фотонов с энергией, большей 2.0 эВ. Следует отметить, что неоднородность слоя $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$ с увеличением продолжительности окисления уменьшается, что выражается в более резком крае зависимости $\eta(h\nu)$ для коротковолновой области спектра (рис. 3, кривые 4, 5). Сдвига

длинноволнового края и абсолютного максимума фоточувствительности не наблюдается. В зависимости от времени окисления структур значение фототока существенно изменяется (рис. 3). Увеличение длительности окисления приводит к росту абсолютной величины фототока короткого замыкания исследуемых ГС. Фототок для кривых 1 и 5 отличается приблизительно в 3 раза.

При освещении ГС (собственный окисел)— n -InSe со стороны оксида возникал фотовольтаический эффект. Все наблюдаемые закономерности относительно фотоэлектрических параметров структур (см. таблицу) можно связать с изменением химического состава собственного окисла и его толщины в процессе формирования потенциального барьера между окислом и полупроводником. Наилучшими электрическими характеристиками обладали структуры, для которых время окисления составляло 96 ч. Динамика роста напряжения холостого хода V_{oc} с увеличением времени окисления (соответственно увеличивалась толщина окисла) указывает на аналогию исследуемых ГС к структурам полупроводник—диэлектрик—полупроводник или металл—диэлектрик—полупроводник. На диэлектрические свойства переходного слоя указывает также уменьшение тока короткого замыкания I_{sc} с увеличением времени окисления. Очевидно, что толщина диэлектрика такова, что его можно считать туннельно-тонким.

4. Заключение

Показано, что окисление кристаллов n -InSe на воздухе приводит к образованию потенциального барьера в системе окисел—полупроводник, а изменение режимов термического окисления влияет на электрические и фотоэлектрические параметры структур. Поведение вольт-амперных характеристик гетероструктур (собственный окисел)— n -InSe обусловлено суперпозицией диффузионного и шунтирующих токов. Изменения в спектрах фоточувствительности связаны с образованием таких фаз окислов, как In_2O_3 и $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$. Динамика роста напряжения холостого хода V_{oc} с увеличением времени окисления указывает на аналогию исследованных образцов со структурами полупроводник—диэлектрик—полупроводник. На диэлектрические свойства переходного слоя указывает также уменьшение фототока с увеличением времени окисления. Полученные результаты показывают, что на основе изотипных гетероструктур окисел— n -InSe возможно изготовление фотопреобразователей с удовлетворительными характеристиками.

Список литературы

- [1] З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор. Альтернативная энергетика и экология, **10**, 23 (2006).
- [2] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Письма ЖТФ, **18**, 70 (1992).

- [3] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин. Письма ЖТФ, **25**, 34 (1999).
- [4] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк. ФТП, **38**, 417 (2004).
- [5] V.P. Savchyn, V.V. Kytsay. Thin Sol. Films, **361–362**, 123 (2000).
- [6] В.Н. Катеринчук, О.Н. Сидор. Тезиси II Укр. наукової конф. з фізики напівпровідників (Чернівці, 2004) с. 102.
- [7] Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнэж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, И.Е. Теруков, В.О. Украинец. ФТП, **40**, 1356 (2006).
- [8] В.А. Манассон, А.И. Малик, В.Б. Баранюк. Письма ЖТФ, **7**, 549 (1981).
- [9] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл—полупроводник (М., Мир, 1975).
- [10] Г.Е. Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов (М., Наука, 1965).
- [11] B. Gürbulak, M. Yildirim, A. Ateş, S. Doğan, Y.K. Yoğurtçu. Jap. J. Appl. Phys., **38**, 5133 (1999).
- [12] O.A. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, J.M. Stakhira. Mater. Sci. Eng. B, **56**, 5 (1998).
- [13] O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, V.O. Yukhymchuk. Semicond. Sci. Technol., **17**, L1 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Investigation of isotype photosensitive (intrinsic oxide)—*n*-InSe heterostructures prepared by long-term thermal oxidation

Z.D. Kovalyuk, O.N. Sydor, V.N. Katerynychuk,
V.V. Netyaga

Institute for Problems of Materials Science,
Chernivtsi Department,
National Academy Sciences of Ukraine,
58001 Chernivtsi, Ukraine

Abstract A long-term (24–120 h) oxidation of *n*-InSe crystals in air leads to formation of potential barrier. A change of thermal oxidation regimes affects electrical and photoelectric parameters of the prepared structures. The behavior of the current-voltage characteristics of (intrinsic oxide)—*n*-InSe heterostructures is caused by the superposition of diffusion and shunting currents. The changes in the photosensitivity spectra are connected with the formation of In₂O₃ and In₂(SeO₄)₃ oxides phases. It is established that the (intrinsic oxide)—*n*-InSe is a structure of the semiconductor—insulator—semiconductor type.