

Пленки вырожденных собственных окислов полупроводниковых кристаллов InSe и In₄Se₃

© В.Н. Катеринчук[†], М.З. Ковалюк

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

(Получена 24 ноября 2009 г. Принята к печати 30 ноября 2009 г.)

Представлены результаты исследования электрических свойств гетеропереходов окисел–*p*-InSe и окисел–*p*-In₄Se₃, в которых фронтальный слой получали путем термического окисления кристаллических подложек. Установлено, что прямые ветви вольт-амперных характеристик гетеропереходов имеют сходство с прямыми ветвями вольт-амперных характеристик диодов металл–полупроводник, в которых перенос тока осуществляется основными носителями. Поэтому электрические свойства гетеропереходов интерпретировались в предположении, что собственный окисел является вырожденным полупроводником. Для подтверждения последнего предположения данные сопоставлялись с результатами исследования, проведенного на гетеропереходах ИТО–GaTe, в которых пленка ИТО была сформирована специально вырожденной.

1. Введение

Особенностью собственных окислов селенидов индия InSe и In₄Se₃, полученных при термическом окислении кристаллов, является их высокая проводимость и прозрачность. Кроме того, имея электронную проводимость, пленки этих окислов на подложках из кристаллов *p*-типа образуют гетеропереходы с достаточно высокими потенциальными барьерами. При исследовании вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетеропереходов (собственный окисел)–*p*-InSe и (собственный окисел)–*p*-In₄Se₃ было обнаружено, что в некоторых случаях при прямых смещениях они подобны ВАХ диодов Шоттки. Например, ВАХ гетеропереходов (собственный окисел)–*p*-InSe при двух расположениях *p*–*n*-перехода относительно кристаллографической оси *c* ($\mathbf{N} \parallel c$ и $\mathbf{N} \perp c$, где \mathbf{N} — нормаль к плоскости *p*–*n*-перехода) различались величиной приложенного прямого смещения при одинаковом приращении тока.

Известно, что такое различие прямых ветвей ВАХ имеет место в гетеропереходах на основных и неосновных носителях. В первом случае для получения экспоненциальной зависимости тока от напряжения, близкой к идеальной, достаточно приложить напряжение в несколько *kT* (*T* — температура, *k* — постоянная Больцмана), а во втором — на порядок выше. Это объясняется различными механизмами тока через барьер: термоэлектронной эмиссией или диффузией. Тот факт, что гетеропереходы (собственный окисел)–*p*-InSe и (собственный окисел)–*p*-In₄Se₃ могут вести себя как диоды на основных носителях, привел к предположению, что это возможно в том случае, когда окисел является вырожденным полупроводником.

Вырожденная природа окислов, например, пленок ИТО (indium tin oxide) легко обнаруживается в спектре оптического поглощения по сдвигу Бурштейна–Мосса. Чем выше концентрация свободных носителей в пленке,

которая достигается их легированием, тем больший сдвиг в сторону коротких волн наблюдается в спектре краевого поглощения. Поэтому в разных работах имеются различные сведения об оптической ширине запрещенной зоны ИТО [1].

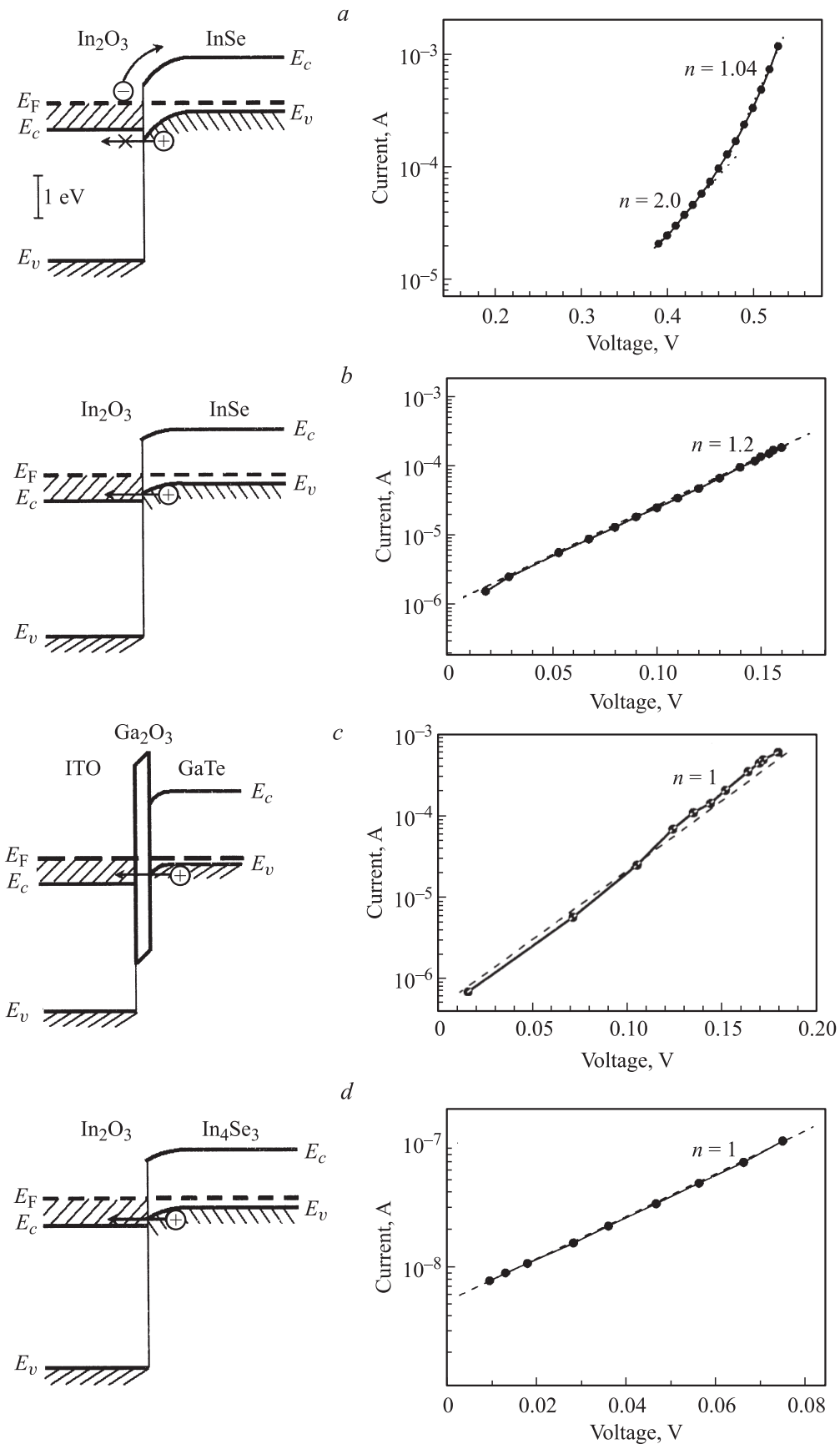
В пленках собственного окисла кристаллов InSe, In₄Se₃ исследовать сдвиг Бурштейна–Мосса не представляется возможным. Однако следует заметить, что сравнение спектров фотоответа гетеропереходов, в которых фронтальным слоем служит ИТО, и гетеропереходов с использованием собственных окислов кристаллов InSe, In₄Se₃ показывает, что в высокоэнергетической области спектра край фотоответа этих гетеропереходов практически совпадает [2]. Такое совпадение спектров позволяет косвенно предположить, что собственные окислы InSe, In₄Se₃ по химической структуре близки к соединению In₂O₃ и что они также являются вырожденными.

В настоящей работе впервые приведены экспериментальные результаты, доказывающие вырожденную природу собственных окислов кристаллов InSe и In₄Se₃. С этой целью проведено сравнение ВАХ гетеропереходов (собственный окисел)–*p*-InSe, (собственный окисел)–*p*-In₄Se₃ и ВАХ гетеропереходов ИТО–GaTe, в которых фронтальный слой ИТО сформирован как вырожденный полупроводник.

2. Методика эксперимента

Для создания гетеропереходов окисел–полупроводник готовились подложки из слоистых кристаллов InSe, In₄Se₃, GaTe путем их скальвания по плоскостям спайности. В случае InSe гетеропереходы изготавливались также в плоскости, перпендикулярной слоям ($\mathbf{N} \perp c$). Все использованные кристаллы имели *p*-тип проводимости. Собственные окислы InSe, In₄Se₃ формировались путем окисления кристаллов на воздухе при температуре 400–450°C. Они имели низкое поверхностное сопротивление и образовывали потенциальный барьер

[†] E-mail: valkater@mail.ru



Зонные диаграммы и прямые ветви ВАХ гетеропереходов (собственный окисел)– p - InSe в геометриях $\mathbf{N} \parallel c$ (a) и $\mathbf{N} \perp c$ (b), ИТО– GaTe (c), (собственный окисел)– p - In_4Se_3 (d). E_c — край зоны проводимости, E_v — край валентной зоны.

с полупроводниковой подложкой. В случае GaTe фронтальным слоем гетеропереходов служили пленки ИТО, полученные методом пульверизации с последующим пиролизом растворов, содержащих хлориды индия и олова. Молярное процентное соотношение между In_2O_3 и SnO_2 составляло 91 : 9. Оно обеспечивало самое низкое поверхностное сопротивление пленок ИТО.

Величина потенциального барьера гетеропереходов определялась с помощью измерений вольт-фарядных характеристик (ВФХ). Кроме темновых ВАХ гетеропереходов, исследовалась дополнительно фотоэлектрическая их модификация, основанная на измерении фотоэдс и фототока насыщения при различных уровнях освещения.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прямые ветви ВАХ гетеропереходов и их зонные диаграммы представлены на рисунке. При построении диаграмм энергетические параметры ИТО и собственных окислов кристаллов (In_2O_3) считались практически одинаковыми на основании совпадения коротковолнового краевого фотоответа соответствующих гетеропереходов, содержащих эти пленки. Глубина залегания уровня Ферми E_F в зоне проводимости и ширина запрещенной зоны E_g пленок In_2O_3 взяты из работы [3] и составили 0,6 и 3,1 эВ соответственно. Следует отметить, что имеющиеся в литературе расхождения данных об оптической ширине запрещенной зоны ИТО свидетельствуют о различной степени вырождения в пленках. Величина E_g для InSe , In_4Se_3 , GaTe взята из [4] и равнялась соответственно 1,25, 0,65, 1,67 эВ, а энергия уровня Ферми E_F в этих невырожденных полупроводниках определялась на основании холловских измерений концентрации основных носителей заряда. Для разных полупроводников величина E_F изменялась в пределах 0,14–0,2 эВ. Диффузионный потенциал гетеропереходов определялся из ВФХ и был равен 0,6, 0,17, 0,3, 0,15 эВ для случаев *a*, *b*, *c*, *d* на рисунке.

Сравнение прямых ветвей ВАХ $I(V)$ гетеропереходов окисел-*p*- InSe при двух вариантах расположения *p*-*n*-перехода (рисунок, *a* — $\mathbf{N} \parallel c$, *b* — $\mathbf{N} \perp c$) показывает, что они в полулогарифмическом масштабе линейны с наклоном $n \approx 1$, однако линейность наблюдается при разных величинах приложенного прямого смещения. В случае *a* оно составило 0,4–0,5 В, в случае *b* — несколько kT (0,05–0,15 В). Диодный коэффициент n ВАХ определялся как $n = (e/kT)[dV/d(\ln I)]$ [5]. Известно, что при равной величине контактной разности потенциалов такое различное поведение ВАХ возможно в гетеропереходах и диодах Шоттки, для которых значения n могут быть одинаковыми, а механизм переноса тока через барьер различный: диффузия или термоэлектронная эмиссия [5]. Эффективность термоэлектронной эмиссии носителей в диоде Шоттки в сравнении с их диффузией в гетеропереходе проявляется в том, что для получения одинаковой величины прямого тока на диод

Шоттки достаточно подать напряжение на 0,2–0,5 В меньше, чем на гетеропереход.

Для объяснения полученного различия ВАХ было предположено, что собственный окисел InSe является вырожденным полупроводником. Глубина вырождения может быть или меньше приповерхностного изгиба зон и величины E_F в полупроводнике (*a*), или больше (*b*). В первом случае при прямом смещении дырки валентной зоны InSe блокируются запрещенной зоной окисла, а ток переносится электронами. Поэтому для существенной инжекции неосновных носителей через барьер, который складывается из разрыва зон в зоне проводимости и диффузионного потенциала в полупроводнике, необходимо приложить сравнительно большое прямое смещение. Во втором случае перенос заряда осуществляется основными носителями, так как поверхностный уровень валентной зоны InSe закреплен напротив зоны разрешенных уровней окисла. Аналогичная ситуация имеет место в контактах металла с полупроводником *p*-типа проводимости. В результате наблюдается ток термоэлектронной эмиссии при значительно меньших прямых смещениях по сравнению со случаем *a*.

Для подтверждения предложенной схемы протекания электронных процессов были исследованы также прямые ветви ВАХ других гетеропереходов: ИТО–GaTe (рисунок, *c*) и окисел-*p*- In_4Se_3 (рисунок, *d*). Как и для гетероперехода типа *b*, они характеризовались невысокими значениями диффузионного потенциала ϕ_b . Если для гетеропереходов окисел-*p*- InSe (*b*, $\mathbf{N} \perp c$) малое ϕ_b объясняется влиянием дефектов при поверхностной обработке подложки, то в случаях *c* и *d*, где использовалась поверхность естественного скола кристаллов, причины малой величины барьера другие. В случае *c* они связаны с влиянием диэлектрической прослойки Ga_2O_3 при формировании барьера, а в случае *d* — с малой величиной E_g . Как видно из рисунка, *c*, расположение уровней разрешенных зон гетероперехода аналогично случаю *b* с тем отличием, что пленка ИТО была заведомо вырожденной. Как видно из ВАХ этого гетероперехода, они также напоминают ВАХ барьеров Шоттки, причем значение $n = 1$ наблюдалось при изменении тока на 4 порядка его величины.

Аналогичные результаты поведения прямых ветвей ВАХ были получены и для гетеропереходов окисел-*p*- In_4Se_3 (рисунок, *d*). Участок с наклоном $n = 1$, полученный при малых смещениях, характерен больше для тока термоэлектронной эмиссии, чем для тока диффузии.

Особенностью ВАХ гетеропереходов со свойствами барьеров Шоттки (*b*–*d*) является также отсутствие на ВАХ начальных участков, характерных для токов утечки. Эти участки обычно имеют место в гетеропереходах и характеризуются более высокими значениями n .

Причиной вырождения в пленках собственных окислов InSe , In_4Se_3 могут служить вакансии кислорода, которые образуются из-за ограничения диффузии кислорода в глубь кристалла к гетерогранице окисел-полупроводник при термическом наращивании пленки.

4. Заключение

Таким образом, в гетеропереходах ⟨собственный окисел⟩– p - InSe , ⟨собственный окисел⟩– p - In_4Se_3 обнаружены свойства ВАХ, которые присущи барьерам Шоттки: протекание тока термоэлектронной эмиссии. Такой ток возможен лишь в том случае, когда собственный окисел является вырожденным полупроводником, а уровень вырождения превышает диффузионный потенциал и величину залегания уровня Ферми в кристалле. Возможность осуществления такой ситуации проиллюстрирована на примере гетероперехода ИТО– GaTe , в котором пленка ИТО формировалась специально вырожденной.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Украины НУ/447-2009.

Список литературы

- [1] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы* (М., Мир, 1986).
- [2] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Письма ЖТФ, **18** (12), 70 (1992).
- [3] В.А. Манассон, А.И. Малик, К.Д. Товстюк. ФТП, **18**, 2121 (1984).
- [4] *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Ser. Group III: Crystal and Solid State Physics*, ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 1983) v. 17, p. 35, 47, 77.
- [5] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Films of degenerated intrinsic oxides of InSe and In_4Se_3 semiconductor crystals

V.M. Katerynychuk, M.Z. Kovalyuk

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

Abstract The results of the study of oxide– p - InSe and oxide– p - In_4Se_3 heterojunctions electrical properties are presented. The face layers in the heterojunctions were obtained by thermal oxidization of the substrates. It was established that direct branches of current–voltage characteristics of the investigated heterojunctions had a similarity with the those of metal–semiconductor diodes in which the transport mechanism is realized due to majority carries. Therefore, the electrical properties of heterojunctions were interpreted in the assumption that the intrinsic oxide is degenerate. For confirmation of the assumption the data were compared with results of the study carried out on the heterojunctions ИТО– GaTe in which the ИТО film was specially formed as degenerated.