

Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктур TiN/*p*-InSe

© И.Г. Орлецкий, М.И. Илащук, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, М.М. Солован, З.Д. Ковалюк

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

E-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Получена 13 июля 2015 г. Принята к печати 9 сентября 2015 г.)

Исследованы условия изготовления фоточувствительных гетеропереходов TiN/*p*-InSe методом реактивного магнетронного напыления тонких пленок нитрида титана на свежесколотые монокристаллические пластины *p*-InSe. На основе анализа вольт-амперных характеристик установлено присутствие на гетеропереходе туннельно-тонкого высокоомного слоя In₂Se₃ и выяснено его влияние на электрические свойства и спектральные зависимости фоточувствительности исследованных гетероструктур. Определены основные механизмы формирования прямого и обратного токов сквозь энергетический барьер TiN/*p*-InSe.

1. Введение

Особенности химического строения и физические свойства моноселенида индия привлекают интерес исследователей к созданию на его основе фоточувствительных диодных структур. Слабая связь Ван-дер-Ваальса между слоями разрешает получать путем скола подложки с атомарно-зеркальной поверхностью, которые без специальной обработки могут быть использованы для изготовления гетероструктур. InSe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.2$ эВ [1], что делает его привлекательным для создания фотопреобразователей с достаточно высокой эффективностью $\sim 11\%$ [2]. Использование селенида индия в качестве базового материала в контакте с другими полупроводниками позволило создать выпрямляющие структуры Ga₂O₃/*p*-InSe [3], In₂Se₃/*p*-InSe [4], CdO/*p*-InSe [5], ITO(In₂O₃)/*p*-InSe [2,6] и др. Гетеропереходы на основе InSe за счет значительного количества дефектов обладают повышенной стойкостью к нейтронному, протонному и γ -излучениям [7], что расширяет спектр их практического использования.

Фотоэлектрические свойства гетероструктур наилучше реализуются при использовании в качестве фронтального слоя широкозонного полупроводника. При этом благодаря совмещению области наиболее интенсивной генерации электронно-дырочных пар с областью электрического поля гетероперехода уменьшаются потери фотогенерированных носителей заряда на поверхности фотоприемников вследствие рекомбинации. Перспективным материалом для фронтального слоя гетероструктур [8,9] является нитрид титана TiN, который характеризуется высоким коэффициентом пропускания $T \approx 60\%$ и имеет ширину запрещенной зоны $E_g \approx 3.4$ эВ [10].

В данной работе приведены результаты исследования условий формирования фоточувствительных гетеропереходов TiN/*p*-InSe, приведена энергетическая диаграмма структур, на основе которой интерпретированы их электрические и фотоэлектрические характеристики.

2. Экспериментальная часть

Для изготовления структур использовали кристаллы моноселенида индия *p*-типа, выращенные методом Бриджмена. Для получения дырочной проводимости их легировали примесью кадмия в количестве 0.1% по массе. Определенные из холловских измерений концентрация дырок и их подвижность перпендикулярно оси симметрии *C* в InSe при температуре 295 К составляли $p \approx 10^{14}$ см⁻³ и $\mu_{pH} \approx 50$ см²/(В·с).

Пленки TiN осаждались на свежесколотую поверхность монокристаллического InSe (типоразмером 5 мм × 5 мм × 1 мм) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 с помощью реактивно-магнетронного распыления мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и азота.

Подложки кристаллического моноселенида индия размещали над магнетроном с последующим вращением их держателя для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Формирование газовой смеси аргона и азота в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников в процессе напыления. Для удаления неконтролируемых загрязнений использовалось кратковременное травление бомбардировкой ионами аргона поверхности мишень-подложка.

На протяжении процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли 0.35 Па для аргона и 0.7 Па для азота. Установленная мощность магнетрона 120 Вт. Напыление продолжалось ~ 15 мин при температуре подложек ~ 573 К. Для определения электрических параметров тонких пленок одновременно проводили их напыление на ситалловые подложки. Полученные пленки TiN обладали *n*-типом проводимости с концентрацией электронов $n = 2.0 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

Фронтальный электрический контакт к тонкой пленке TiN формировали методом термического напыления индия при температуре подложки 373 К. Тыловой

омический контакт создавали, используя эвтектический сплав Ga–Sn.

ВАХ гетероструктур n -TiN/ p -InSe исследовали с помощью измерительного комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255. Спектры fotocувствительности гетеропереходов исследовали при комнатной температуре с использованием монохроматора МДР-3 с разрешающей способностью 2.6 нм/мм. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

3. Результаты и их обсуждение

Энергетическая диаграмма исследованных анизотипных гетеропереходов n -TiN/ p -InSe (рис. 1) была построена в предположении отсутствия заряда на границе раздела полупроводников (модель Андерсона) с использованием значений энергетических параметров материалов, взятых из литературных источников: $E_g(\text{TiN}) = 3.4$ эВ, $\chi(\text{TiN}) = 3.91$ эВ [8–10], $E_g(\text{InSe}) = 1.2$ эВ [1], $\chi(\text{InSe}) = 3.6$ эВ [11].

Энергии уровней Ферми относительно валентной зоны в p -InSe ($\mu_p = 0.36$ эВ) и зоны проводимости в n -TiN ($\mu_n = -0.02$ эВ) определены с использованием выражений для концентрации равновесных носителей заряда в невырожденных и вырожденных полупроводниках с учетом экспериментально полученных значений концентраций носителей заряда [12]:

$$p = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2} \exp(-(E_F - E_v)/kT), \quad (1)$$

отсюда

$$E_F - E_v = \mu_p = kT \ln \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{p}, \quad (2)$$

$$F - E_c = \mu_n = (h^2/2m_n)(3/8\pi)^2 n^{2/3}, \quad (3)$$

где μ_p — эффективная масса дырок, E_F — энергетическое размещение уровня Ферми, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка.

При построении энергетической диаграммы структуры необходимо учитывать, что из-за значительно большей проводимости пленки TiN обедненная на носители заряда область структуры полностью сосредоточена в p -InSe и искривление зон происходит в приповерхностном слое селенида индия.

Из анализа величин сродства к электрону и ширины запрещенной зоны материалов TiN на InSe определенные разрывы разрешенных энергетических зон составляют: $\Delta E_c = 0.31$ эВ, $\Delta E_v = 1.89$ эВ. Рассчитанная с использованием модели Андерсона высота потенциального барьера, обусловленного контактной разностью потенциалов, равна $e\phi_k = 0.55$ эВ. На гетеропереходе TiN/InSe энергетический барьер для дырок ($\Delta E_v + e\phi_k = 2.44$ эВ) существенно больше, чем для электронов ($\Delta E_c + e\phi_k = 0.86$ эВ). Поэтому токи сквозь гетеропереход формируются преимущественно с участием электронов зоны проводимости.

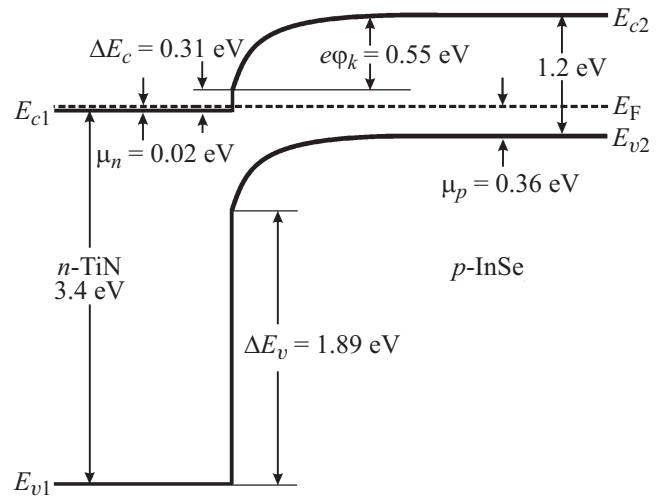


Рис. 1. Энергетическая диаграмма анизотипного гетероперехода n -TiN/ p -InSe при нулевом смещении при отсутствии энергетических состояний на границе раздела.

Измеренные ВАХ n -TiN/ p -InSe при прямых и обратных напряжениях указывают на наличие в полученных анизотипных гетеропереходах выпрямляющих свойств. При размещении области пространственного заряда в плоскости слоев кристаллов InSe ток протекает в перпендикулярном к этим плоскостям направлении. Вследствие большой анизотропии проводимости вдоль и поперек слоев последовательное сопротивление R_s исследуемых структур существенно и его необходимо учитывать при анализе электрических характеристик гетероперехода n -TiN/ p -InSe [13]. Действительно, определенное из линейных участков прямых веток ВАХ значение R_s составляло $3.7 \cdot 10^3$ Ом и практически не зависило от температуры. В таком случае ВАХ при прямом смещении должны описываться выражением

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{AkT}\right), \quad (4)$$

где V — напряжение от внешнего источника питания, IR_s — падение напряжения на последовательном сопротивлении структуры. Построенные на основе выражения (4) ВАХ при прямых смещениях приведены на рис. 2.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ к пересечению с осью напряжений определены значения высоты потенциального барьера $e\phi_k$. Необходимо отметить, что экспериментально установленная при $T = 295$ К величина $e\phi_k = 1.57$ эВ даже с учетом разрыва зон проводимости ($\Delta E_c + e\phi_k = 0.86$ эВ) значительно превышает ее расчетное значение $e\phi_k = 0.55$ эВ. Такое рассогласование может быть обусловлено появлением на границе раздела n -TiN/ p -InSe высокоомного тонкого слоя In_2Se_3 , который образуется в процессе изготовления структуры на поверхности p -InSe при нагревании подложек до температур $T \approx 573$ К [3,14]. С учетом

туннельно-прозрачного In_2Se_3 ($E_g \approx 1.45$ эВ $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ и $E_g \approx 2$ эВ $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ [3,14]), владеющего диэлектрическими свойствами, энергетическая диаграмма гетероструктуры $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$ имеет вид, представленный на рис. 3.

С учетом отсутствия различий сродства к электрону селенидов InSe и In_2Se_3 [11], на границе раздела указанных материалов не возникает разрыва зоны проводимости. Сравнение экспериментально наблюдаемого значения высоты энергетического барьера $e\phi_k = 1.57$ эВ с рассчитанным $e\phi_k = 0.55$ эВ указывает на то, что на высокоомном слое In_2Se_3 существует разность потенциалов ~ 1 В. При внешнем смещении падение напряжения распределяется между слоем In_2Se_3 и областью пространственного заряда $p\text{-InSe}$, что приводит к наблюдению высоких значений контактной разности потенциалов ϕ_k на ВАХ.

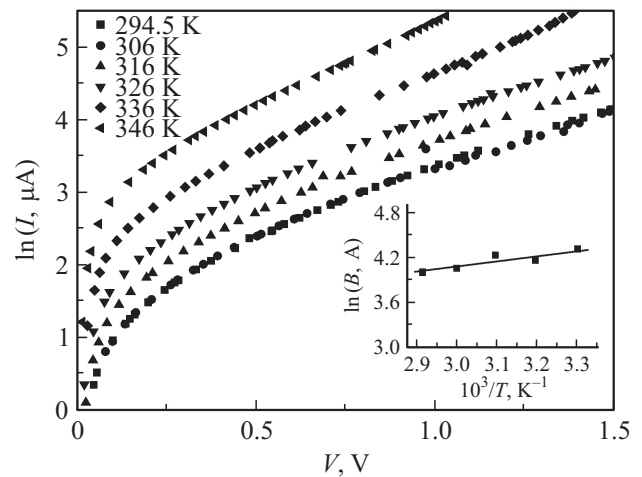


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ гетероперехода $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$, построенные в полулогарифмическом масштабе при разных температурах.

Анализ прямых веток ВАХ структур $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$, построенных в полулогарифмическом масштабе, показал, что зависимости $\ln I = f(V)$ в широкой области напряжений ($0.2 < V < 1.5$ В) можно интерпретировать прямолинейными участками, которые свидетельствуют об экспоненциальной зависимости тока от напряжения (рис. 4).

Небольшой наклон экспериментальных зависимостей $\ln I = f(V)$, его слабая зависимость от температуры и проявление при малых внешних смещениях дают возможность допустить, что основным механизмом тока в исследуемых структурах во всей области напряжений существования барьера является туннелирование с участием рекомбинационных центров на границе $\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$. В этом случае прямые ветви ВАХ можно представить выражением [15]

$$I(V) = B \exp[-\alpha(\phi_k - V)], \quad (5)$$

где B — коэффициент, который слабо зависит от напряжения и температуры, α — величина, зависящая от эффективной массы электронов в запрещенной зоне, диэлектрической проницаемости, равновесной концентрации носителей заряда и формы барьера. Коэффициент α , определенный из наклона прямолинейных участков ВАХ, при $T = 295$ К равняется 2.0 В^{-1} . Значение величины коэффициента B можно получить из выражения

$$\ln B = \ln I_0 + \alpha\phi_k, \quad (6)$$

где $\ln I_0$ определяется путем экстраполяции прямолинейных участков ВАХ к пересечению с осью токов. Вставка на рис. 4 указывает на слабую зависимость коэффициента B от температуры.

В случае туннельного характера прохождения тока при обратном напряжении зависимость $I(V)$ для резкого

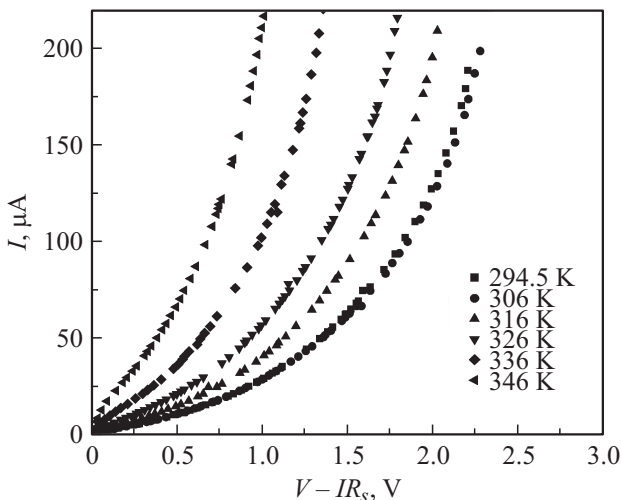


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ структуры $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$ при разных температурах, построенные с учетом последовательного сопротивления.

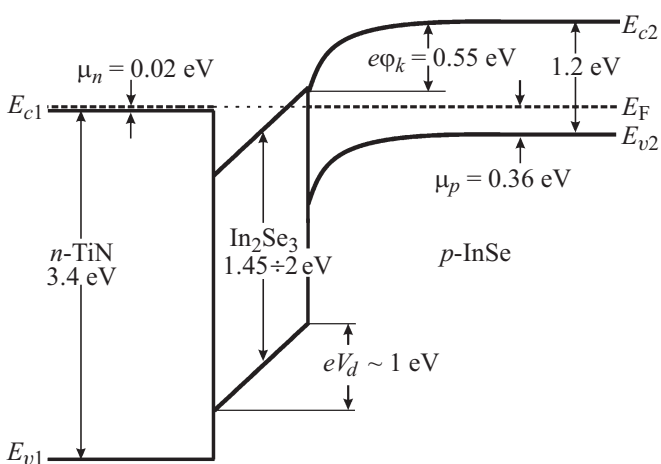


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероструктуры $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$.

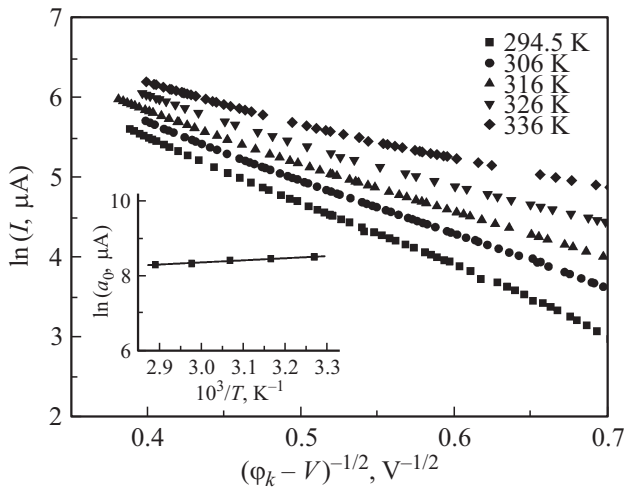


Рис. 5. Обратные ветви ВАХ структуры $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$, построенные в координатах $\ln I_{\text{rev}} = f(\varphi_k - eV)^{-1/2}$ при разных температурах.

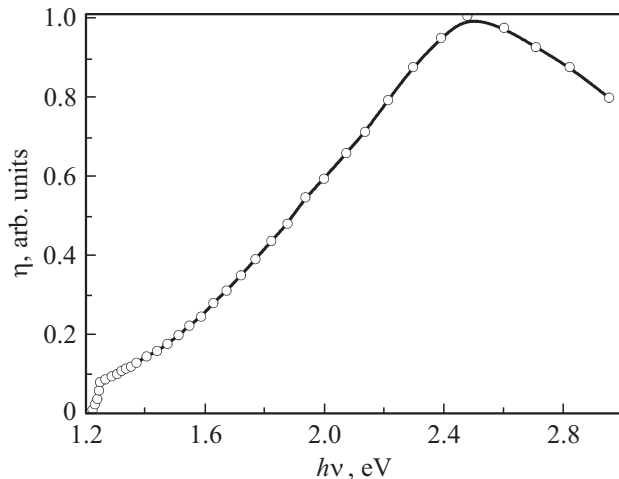


Рис. 6. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фототока.

гетероперехода описывается следующим выражением:

$$I = a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_k - eV}}\right), \quad (7)$$

где a_0 — параметр, который определяется вероятностью заполнения энергетических уровней, с которых происходит туннелирование, b_0 — определяет скорость изменения тока с напряжением. Согласно выражению (7), зависимость $I(V)$ в координатах $\ln I_{\text{rev}} = f(\varphi_k - eV)^{-1/2}$ должна отображаться прямыми линиями, что и наблюдается в результатах эксперимента в области обратных напряжений $V > 0.5$ В (рис. 5).

Значение параметра a_0 легко определяется продолжением прямолинейных участков обратных ВАХ к пересечению с осью ординат. Как видно из вставки на рис. 5, его величина практически не зависит от температуры.

Это указывает на то, что количество электронов на энергетических уровнях, с которых происходит туннелирование, в температурном интервале проведенных измерений не должно изменяться. Таким условиям удовлетворяют энергетические уровни Cd, который находится в междоуловном пространстве $p\text{-InSe}$, расположенные на глубине 0.58–0.6 эВ от дна зоны проводимости [2,3]. Поэтому с учетом энергетической диаграммы структуры можно допустить, что обратный ток в данном случае формируется туннелированием электронов из указанных уровней InSe сквозь туннельно-тонкий слой In_2Se_3 в нитрид титана.

Особенности физических свойств материалов, которые входят в состав гетероструктуры $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$, отображаются на спектральной зависимости относительной квантовой эффективности фототока (рис. 6). Длинноволновой край фоточувствительности при освещении со стороны широкозонного TiN соответствует энергии 1.2 эВ, что обусловлено краем фундаментального поглощения в $p\text{-InSe}$. Кванты света с энергией от $h\nu \approx 1.2$ эВ до $h\nu \approx 1.5$ эВ образуют невысокие значения фототока, обусловленного генерацией носителей заряда в базовом материале $p\text{-InSe}$, из-за значительной рекомбинации в данном материале с участием уровней примеси кадмия в запрещенной зоне. Согласно [16], атомы Cd в селениде индия образуют глубокие акцепторные уровни с энергией ионизации $E_a \approx 0.45$ эВ и, в случае проникновения Cd в междоуловное пространство кристалла, — донорные уровни с $E_a \approx 0.58$ эВ [2,3].

При облучении гетероструктуры $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$ квантами с энергией от $h\nu \approx 1.8$ эВ до $h\nu \approx 2.8$ эВ генерация носителей заряда происходит преимущественно в слое In_2Se_3 , в котором присутствует электрическое поле. Осуществляется мгновенное разделение электронов и дырок, вследствие чего рекомбинационные процессы не так существенно влияют на уменьшение фототока, как в объеме базовой области $p\text{-InSe}$. При этом на спектральной зависимости относительной квантовой эффективности фототока (рис. 6) наблюдается максимум при $h\nu \approx 2.5$ эВ.

При энергиях квантов света $h\nu \approx 3$ эВ поглощение сосредотачивается вблизи границы раздела $\text{TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3$ и при $h\nu \approx 3.4$ эВ осуществляется преимущественно в фронтальном слое TiN. На спектральной зависимости относительной квантовой эффективности фототока в высокоэнергетической области наблюдается уменьшение фототока, обусловленное рекомбинацией на границе $\text{TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3$ и в основном на фронтальной поверхности TiN.

4. Заключение

Полученные методом реактивного магнетронного напыления тонких пленок нитрида титана на свежеотполированные монокристаллические пластины $p\text{-InSe}$ гетероструктуры $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$ обладают выпрямляющими свой-

ствами и являются фоточувствительными в видимой области спектра. Высота потенциального барьера на границе гетероперехода, по данным ВАХ, составляет $e\phi_k = 1.57$ эВ. Высокое значение контактной разности потенциалов обусловлено присутствием в гетероструктуре туннельно тонкого высокоомного In_2Se_3 , возникающего в процессе нанесения пленок TiN при нагревании подложек *p*-InSe до температур $T \approx 573$ К. Промежуточный слой In_2Se_3 существенно влияет на электрические свойства и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фототока гетероструктуры *n*-TiN/ In_2Se_3 /*p*-InSe. Основным механизмом прямого тока в исследованных структурах является туннелирование с участием рекомбинационных центров на границе In_2Se_3 /*p*-InSe. Обратный ток образуется туннелированием электронов с заполненных электронными глубокими уровнями кадмия *p*-InSe сквозь туннельно-тонкий слой In_2Se_3 в нитрид титана.

Список литературы

- [1] З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, В.В. Нетяга. ФТП, **41**, 1074 (2007).
- [2] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes. J. Appl. Phys., **62**, 1477 (1987).
- [3] С.И. Драпак, Н.С. Юрценюк, З.Д. Ковалюк. ЖТФ, **79**, 71 (2009).
- [4] С.И. Драпак, В.В. Нетяга, З.Д. Ковалюк. Письма ЖТФ, **28**, 9 (2002).
- [5] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, В.В. Хомяк, И.Г. Орлецкий, В.В. Нетяга. ФТП, **47**, 935 (2013).
- [6] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. ФТП, **44**, 1212 (2010).
- [7] З.Д. Ковалюк, В.Н. Катеринчук, О.А. Политанская, Н.Д. Паранский. ФТП, **40**, 926 (2006).
- [8] M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, M.I. Iashchuk, J. Rappich, N. Nickel, S.L. Abashin. Semicond. Sci. Technol., **29**, 015 007 (2014).
- [9] M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, M.I. Iashchuk, S.L. Abashin, Z.D. Kovalyuk. Semicond. Sci. Technol., **30**, 075 006 (2015).
- [10] М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. Неорг. матер., **50**, 46 (2014).
- [11] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Б. Орлецкий. Письма ЖТФ, **28**, 1 (2002).
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, С.В. Калашников. *Физика полупроводников: учеб. пособие [для студентов физических специальностей вузов]* / В.Л. Бонч-Бруевич, С.В. Калашников (М., Наука, 1977).
- [13] В.П. Махний, А.И. Янчук. ФТП, **37**, 1435 (2003).
- [14] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Д. Фотий. Письма ЖТФ, **29**, 86 (2003).
- [15] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*, пер. с англ. под ред. В.С. Вавилова (М., Мир, 1975).
- [16] S. Shigetomi, H. Ohkubo, T. Ikari. J. Phys. Chem. Solids, **51**, 91 (1990).

Редактор К.В. Емцев

Electrical and photoelectrical properties of heterojunction TiN/*p*-InSe

I.G. Orletsky, M.I. Iashchuk, V.V. Brus,
P.D. Marianchuk, M.M. Solovan, Z.D. Kovalyuk

Yuri Fedkovych Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Abstract The technological aspects of the fabrication of photosensitive heterojunctions TiN/*p*-InSe by the reactive magnetron sputtering of titanium nitride thin films onto freshly cleaved substrates of single crystal *p*-InSe were investigated. The presence of a tunnel-transparent layer of In_2Se_3 was shown from the analysis of $I-V$ characteristics. The effect of the In_2Se_3 interlayer on electrical properties and the spectral distribution of the photosensitivity was explained. The dominating current transport mechanisms through the TiN/*p*-InSe heterojunction were determined at forward and reverse bias.