

08.3;13.3

Свойства пленок на основе наноразмерных и субмикронных частиц InSb, пассивированных CdS

© М.И. Шишкин, Ю.В. Никулин, Е.С. Прихожденко

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 10 июля 2020 г.

Принято к публикации 15 июля 2020 г.

В пленке InSb, полученной термическим испарением на монокристалле CdS, наблюдается рост отражения в инфракрасной области спектра, типичный для плазменного резонанса в монокристаллах. Спектры комбинационного рассеяния показывают примерно постоянное соотношение аморфной и кристаллической фаз для пленок InSb на подложке CdS, что не характерно для пленки InSb на галлий-гадолиниевом гранате. Вольт-амперные характеристики пленки InSb на CdS, так же как и отожженного слоя квантовых точек InSb (ядро)–CdS (оболочка), линейны и, кроме того, становятся чувствительны к освещению.

Ключевые слова: полупроводниковые пленки, коллоидные квантовые точки, пассивация, спектроскопия комбинационного рассеяния.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50147.18255

Из-за больших значений длины волны де Бройля (~ 100 nm) в полупроводнике InSb квантово-размерные эффекты возникают в кристаллитах и пленках толщиной до 100–200 nm. Наибольший интерес в таких структурах вызывают измерения электрических и оптических свойств, связанные с поведением свободных носителей заряда в условиях квантово-размерных ограничений. При уменьшении частиц роль поверхности резко возрастает, что приводит к захвату носителей заряда поверхностными состояниями.

Пассивация материалов A^3B^5 , в частности InSb, окислами кремния [1], сульфидами [2] и азотом [3] может уменьшать поверхностные токи утечки [4], а также приводить к исчезновению гистерезиса на вольт-фарадных характеристиках [1,4], усилению фотолюминесценции [3,5] и линейности вольт-амперных характеристик (ВАХ) [6].

Следует отметить, что почти всегда речь идет о пассивации поверхности монокристаллов, что позволяет, например, говорить о влиянии на пассивацию отжига при температуре, близкой к температуре деградации InSb [2], но не дает сведений о самой поверхности, которая может представлять собой тонкопленочную слоисто-барьерную структуру. Ее свойства часто зависят от методики получения таких слоев („снизу вверх“ или „сверху вниз“) аналогично, например, исследованиям в CdTe [7], позволившим уменьшить поверхностную рекомбинацию и получить высокочувствительные к излучению образцы. Поэтому имеет смысл изучение электронных процессов в аналогичных структурах из квантово-размерных частиц InSb. Их анализ с точки зрения пассивации и является целью настоящей работы.

Объектами исследования выступали поликристаллические пленки InSb, а также осажденные из коллоид-

ного раствора слои квантовых точек (КТ) указанного материала. Известно, что сульфидная пассивация КТ InSb благотворно влияет на их оптические свойства, например на фотолюминесценцию [8]. Этот факт, а также растущий интерес к гетеропереходам InSb–CdS [9] послужили основанием для получения нами путем термического испарения пленок InSb в соответствии с технологией, описанной в [10], на монокристалле CdS, обладающем прозрачностью до $17 \mu\text{m}$ и не имеющем полос остаточных лучей до $30 \mu\text{m}$. Это выгодно отличало его от диэлектрических подложек, например галлий-гадолиниевый граната (ГГГ). В качестве материала для распыления использовался растолченный в порошок монокристалл n -InSb с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$. Измеренные методом Ван дер Пау при одинаковой толщине пленок (550 nm) удельное сопротивление и концентрация электронов для пленок на подложке ГГГ после отжига при 550°C в течение 1 min составили $8.2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ и $1.5 \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$, а для пленок на CdS — $6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ и $5.2 \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$ соответственно. При этом подвижность электронов оказалась равной $0.5 \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ для пленки на ГГГ и $0.005 \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ для пленки на CdS. Также для оценки влияния подложки на свойства пленки при перекристаллизации в работе исследовались не прошедшие отжиг пленки InSb на CdS, окисленные на воздухе для формирования защитного окисного слоя, препятствующего нарушению стехиометрии. Низкое сопротивление позволило применять прижимной контакт зондов непосредственно к пленкам для измерения ВАХ.

Коллоидные КТ InSb и InSb (ядро)–CdS (оболочка) синтезировались в соответствии с методикой [8] и имели диаметр 5 и 8 nm соответственно. Коллоидный раствор наносился каплей на стеклянную подложку, причем для

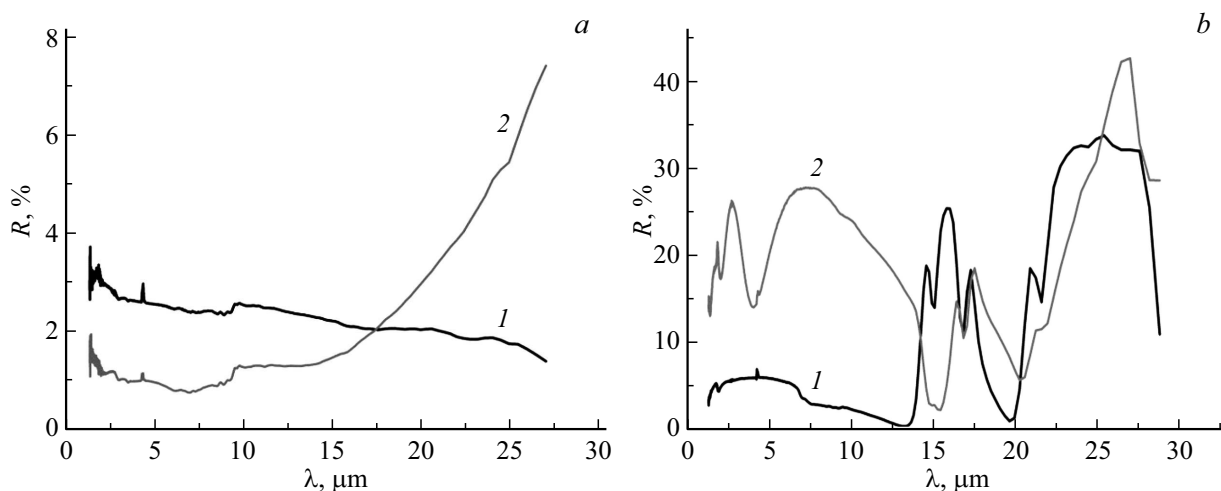


Рис. 1. Спектры отражения: *a* — подложки CdS (1) и пленки InSb на подложке CdS (2); *b* — подложки из ГГГ (1) и пленки InSb на подложке ГГГ (2).

измерения ВАХ ввиду высокого удельного сопротивления такого слоя на подложку предварительно напылялись никелевые встречно-штыревые электроды. Отжиг КТ InSb–CdS для спекания частиц и удаления органики проходил в вакууме при $5.3 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 350°C в течение 10 min.

Для измерения оптических спектров отражения в инфракрасной области использовался фурье-спектрофотометр IRAffinity-1. Спектры комбинационного рассеяния (КР) измерялись на конфокальном микроскопе Renishaw inVia. Исследование ВАХ проводилось с помощью зондовой станции PM-5 Agilent B1500A в темноте и при освещении галогеновой лампой (диапазон спектра 350–3500 nm) мощностью 60 W.

Представляло интерес исследование оптических свойств термически напыленных пленок InSb в широком спектральном диапазоне, в особенности в средней инфракрасной области, где не только находится край собственного поглощения объемного InSb, но и могло проявляться поглощение на свободных носителях заряда, характерное для высоколегированных полупроводников. Более информативными в таком случае представляются спектры отражения, с помощью которых авторами ранее выполнялся анализ морфологии и электронных свойств в гетерофазных пленках PbS–CdS [11].

На рис. 1, *a* наблюдается рост отражения в области длин волн более $15 \mu\text{m}$, при этом на подложке из ГГГ при $15 \mu\text{m}$ (рис. 1, *b*) проявляется достаточно сильное поглощение, т.е. и в том и другом случае спектр отражения заметно отличается от спектра чистой подложки. С учетом полученной концентрации электронов в пленке InSb на CdS рост коэффициента отражения как раз соответствует плазменному резонансу в указанной области длин волн. В остальных диапазонах длин волн (2 – $15 \mu\text{m}$ для рис. 1, *a* и 2 – 14 и 17 – $30 \mu\text{m}$ для рис. 1, *b*) пленки InSb остаются практически прозрачными, о чем

свидетельствует также наблюдение интерференции в коротковолновой области на рис. 1, *b*.

Важным инструментом исследования оптических свойств тонких пленок является спектроскопия КР. Из рис. 2, *a* видно, что для термически напыленных пленок определяются пики, характерные как для поперечных (TO) (180 cm^{-1}) и продольных (LO) (188 cm^{-1}) фононов в кристаллическом InSb [12], так и для аморфной фазы InSb (150 cm^{-1}) [13]. Три кривые с разным соотношением наиболее характерных для InSb пиков (150 , 180 и 188 cm^{-1}) отражают пространственную неоднородность пленки на подложке ГГГ; для пленок на CdS усредненные спектры приведены для демонстрации однородности (примерно постоянное соотношение между указанными пиками на разных участках образцов). В спектре КР пленок InSb на CdS наряду с пиками, характерными для InSb, обнаружены максимумы (на рисунке не показаны), свойственные фазе CdS (300 и 600 cm^{-1}), что может свидетельствовать о взаимодействии материала подложки с пленкой InSb и частичном переходе CdS на поверхность пленки. Подобные максимумы обнаружены в рамановском спектре слоя КТ InSb–CdS (рис. 2, *b*). Характерным для спектра КТ InSb и КТ InSb–CdS является наличие одного максимума, свойственного InSb (150 cm^{-1}). В отожженном слое КТ InSb–CdS на рамановский спектр сильно влияет фотолюминесценция, после вычитания которой пик, связанный с InSb, становится практически незаметен.

Изучение поверхностных барьеров и барьеров между частицами в пленках связано с анализом электрических свойств, в частности ВАХ. Различные диапазоны изменения напряжений для пленок InSb (от -3 до 3 V) и КТ InSb (от -100 до 100 V) были обусловлены большой разницей в сопротивлении. Несмотря на это, форма ВАХ была сходной для образцов на основе чистого InSb и InSb в присутствии CdS: в частности, зависимость $I(U)$ была линейной для отожженных пленок InSb,

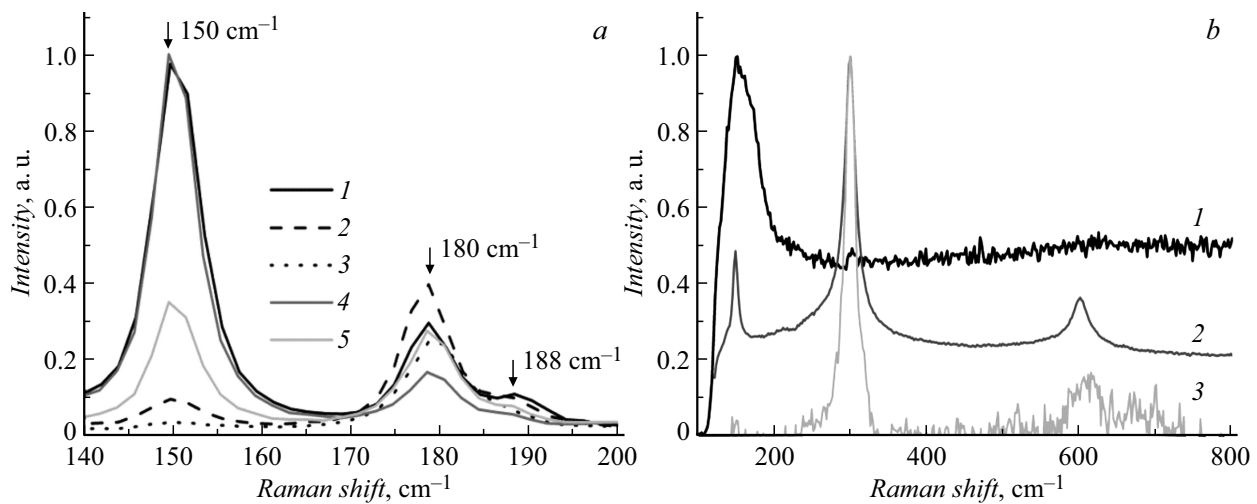


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния с нормированными значениями интенсивности. *a* — различные участки пленки InSb на ГГТ (1–3) в сравнении с пленкой на CdS без отжига (4) и с отжигом (5); *b* — КТ InSb (1), КТ InSb–CdS (2), КТ InSb–CdS после отжига (3).

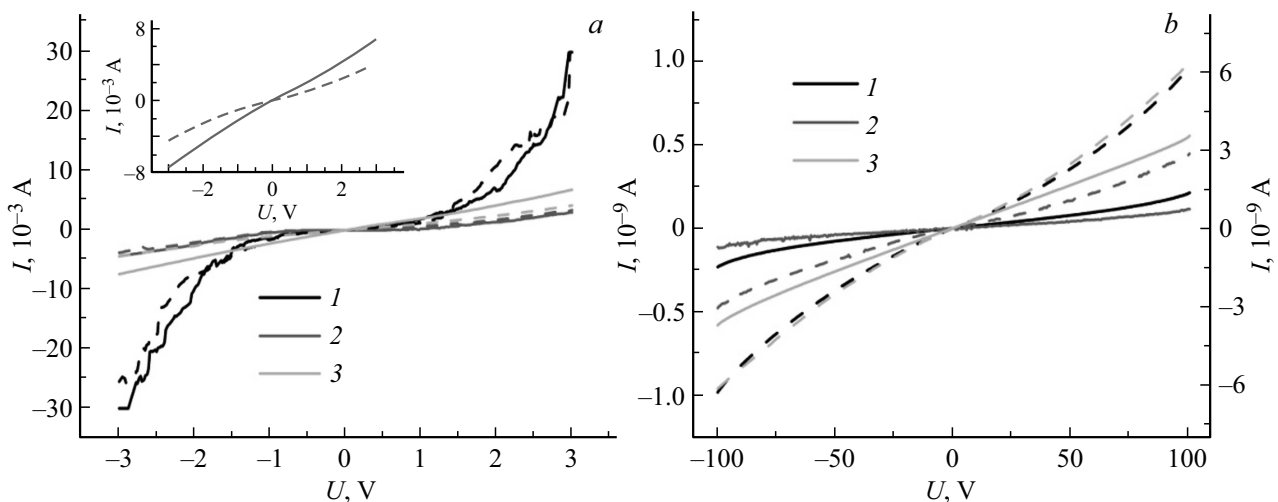


Рис. 3. *a* — ВАХ пленки InSb, полученной на ГГТ (1), окисленной пленки InSb на CdS без отжига (2) и пленки InSb на CdS (3); *b* — ВАХ слоев КТ InSb (1), КТ InSb–CdS (2) и отожженного слоя КТ InSb–CdS (3). Штриховыми кривыми показаны ВАХ соответствующих образцов при освещении. На вставке (часть *a*) в увеличенном масштабе показаны ВАХ для отожженной пленки InSb на CdS в темноте и при освещении. На части *b* правая ось относится к отожженному слою КТ InSb–CdS.

полученных на CdS, и отожженного слоя КТ InSb–CdS. В то же время форма ВАХ в пленках InSb на CdS без соответствующего отжига, точно так же как и в слоях КТ InSb–CdS, не была линейной. В случае с пленками это может быть обусловлено наличием потенциальных барьеров, связанных с диэлектрическими прослойками, образованными связями Sb–Sb, а также Sb–S, присутствие которых наблюдалось при сульфидизации InSb в водных растворах [2]. В случае с КТ эти барьеры были связаны преимущественно с остатками органического растворителя и лигандами. При этом токи в слое КТ InSb были немного больше, чем в слое КТ InSb–CdS, очевидно, из-за ограничения сопротивления более широкой оболочкой CdS (рис. 3, *b*).

Освещение, вызывающее появление дополнительных носителей заряда, практически не влияло на величину протекающих токов в случае термически напыленных пленок, что объяснялось несущественным вкладом неравновесных носителей по сравнению с концентрацией равновесных (темновых) носителей заряда. Исключение составляло лишь уменьшение токов при освещении для отожженной пленки InSb на CdS на соответствующей ВАХ (показано на вставке к рис. 3, *a*), вероятно обусловленное перекристаллизацией пленки и образованием рекомбинационных стоков, описанных нами в работе [14] для поликристаллических пленок ограниченных твердых растворов PbS–CdS. Темновое сопротивление пленок InSb на CdS увеличивалось после

отжига (рис. 3, *a*), в то время как сопротивление слоев КТ InSb–CdS в темноте после отжига уменьшалось (рис. 3, *b*). Кроме того, при освещении для всех образцов слоев КТ InSb (1), InSb–CdS до отжига (2) и InSb–CdS после отжига (3) (рис. 3, *b*) наблюдалась фотопроводимость (увеличение полного тока при освещении). Необходимо отметить, что освещение вызывало отклонение от линейности ВАХ в отожженных образцах как пленок, так и слоев КТ InSb–CdS.

Представленный анализ ВАХ вместе с ранее обсуждавшимися оптическими спектрами позволяет говорить о широких возможностях управления поведением свободных носителей заряда в системе нано- и субмикронных частиц InSb при изначальном присутствии компонента CdS как в виде пассивирующей оболочки, так и в виде химически активной подложки и, как следствие, о перспективах комплексного совершенствования технологии пассивации InSb как „снизу вверх“, так и „сверху вниз“.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-37-00085 мол_а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Simchi H., Sareminia Gh., Shafiekhani A., Valizadeh Gh.* // *Infrared Phys. Technol.* 2008. V. 51. N 3. P. 263–269.
- [2] *Львова Т.В., Дунаевский М.С., Лебедев М.В., Шахмин А.Л., Седова И.В., Иванов С.В.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. В. 5. С. 710–716.
- [3] *Fang X., Wei Z., Fang D., Chu X., Tang J., Wang D., Wang X., Li J., Li Y., Yao B., Wang X., Chen R.* // *ACS Omega.* 2018. V. 3. N 4. P. 4412–4417.
- [4] *Park S., Choi D., Park H., Moon D., Yoon E., Park Y., Bae D.K.* // *Int. J. Nanotechnol.* 2016. V. 13. N 4. P. 392–401.
- [5] *Ghita R.V., Negrila C.C., Cotirlan C., Logofatu C.* // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2013. V. 8. N 3. P. 1335–1344.
- [6] *Клевков Ю.В., Колосов С.А., Плотников А.Ф.* // *ФТП.* 2006. Т. 40. В. 9. С. 1074–1078.
- [7] *Zhang Y., Hellebusch D.J., Bronstein N.D., Ko C., Ogletree D.F., Salmeron M., Alivisatos A.P.* // *Nature Commun.* 2016. V. 7. P. 11924 (1–8).
- [8] *Liu W., Chang A.Y., Schaller R.D., Talapin D.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 50. P. 20258–20261.
- [9] *Kirovskaya I.A., Nor P.E., Filatova T.N.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1210. P. 012065 (1–9).
- [10] *Koswathage C., Okada T., Noguchi T., Taniguchi S., Yoshitome S.* // *AIP Adv.* 2016. V. 6. N 11. P. 115303.
- [11] *Роках А.Г., Шишкин М.И., Скапцов А.А., Пузыня В.А.* // *Прикладная физика.* 2014. № 5. С. 58–60.
- [12] *Yang X., Wang G., Slattery P., Zhang J.Z., Li Y.* // *Cryst. Growth Design.* 2010. V. 10. N 6. P. 2479–2482.
- [13] *Algarni Z., Singh A., Philipose U.* // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. N 8. P. 607 (1–14).
- [14] *Роках А.Г., Шишкин М.И., Аткин В.С.* // *ФТП.* 2018. Т. 52. В. 8. С. 853–859.