

Получение гетероструктур окисел–*p*-InSe с улучшенными фотоэлектрическими характеристиками

© В.Н. Катеринчук[†], З.Д. Ковалюк

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

(Получена 30 июля 2003 г. Принята к печати 9 сентября 2003 г.)

Методом термического окисления на воздухе кристаллов моноселенида индия изготовлены гетероструктуры собственный окисел–*p*-InSe. Долговременное (на протяжении 1–5 суток) окисление подложек InSe при 450°C приводит к изменению как спектральной полосы fotocувствительности, так и фотоэлектрических параметров гетероструктур по сравнению с образцами, окисленными 5–15 мин. Эти изменения есть следствие послонного образования дополнительных фаз окислов на поверхности полупроводника. Для наилучших гетероструктур напряжение холостого хода достигает 0,6 В, а ток короткого замыкания — 30–35 мА/см² в режиме насыщения. Электрические характеристики гетероструктур искажены влиянием последовательного сопротивления, что затрудняет определение высоты потенциального барьера и механизма протекания тока через него.

1. Введение

Слоистое строение кристаллов моноселенида индия InSe обеспечивает их преимущество по сравнению с другими полупроводниками при изготовлении качественных подложек и гетероструктур (ГС). Поверхность скола после расщепления слитков кристаллов имеет зеркальный вид и остается химически инертной при нормальных условиях. Толщина подложек из InSe может достигать единиц микрометров — значений, более характерных для полупроводниковых пленок, чем для объемных кристаллов. Ширина запрещенной зоны InSe при комнатной температуре составляет 1,2 эВ. Это значение очень близко к оптимальной величине с точки зрения эффективности работы солнечных элементов. Поэтому интерес к InSe как потенциальному материалу для солнечных элементов не ослабевает. Исследования ведутся как по созданию и исследованию различных типов fotocувствительных ГС на основе InSe, так и по поиску путей оптимизации их параметров.

Одним из способов формирования ГС на основе InSe является термическое окисление на воздухе подложки из этого материала [1]. В процессе окисления на поверхности подложки образуется окисная пленка, а система окисел–полупроводник приобретает диодные свойства. Фоточувствительность ГС обнаруживается только при использовании кристаллов InSe дырочной проводимости. Различный фазовый состав окисной пленки зависит от температурно-временных условий окисления [1–6]. Изменение фазового состава окисла приводит к изменениям величины потенциального барьера ГС и параметров ее fotocувствительности. Внимание авторов работ [2–5] было сосредоточено на определении химической природы окислов, образованных на поверхности InSe в различных температурно-временных условиях. Различные окисные фазы были выявлены методами рентгеновской дифракции, катодoluminesценции и комбина-

ционного рассеяния света. Исследованию температурно-временных условий формирования потенциального барьера в ГС окисел–*p*-InSe посвящена работа [6]. В частности, в [6] сделано заключение об ухудшении фотоэлектрических параметров ГС при увеличении продолжительности окисления от 30 до 120 мин.

В настоящей работе получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существенном улучшении фотоэлектрических характеристик ГС собственный окисел–*p*-InSe в результате относительно длительного (на протяжении нескольких суток) окисления при температуре $T = 450^\circ\text{C}$. Показано, что напряжение холостого хода таких ГС в режиме насыщения достигает максимальных значений — половины ширины запрещенной зоны полупроводника. Спектральные исследования fotocувствительности этих структур свидетельствуют об образовании, помимо In_2O_3 , промежуточного соединения с шириной запрещенной зоны $\sim 2,0$ эВ. Они же показывают, что в случае длительного окисления формирование барьера происходит между базовым полупроводником и этим промежуточным слоем.

2. Методика эксперимента

Для приготовления ГС использовались монокристаллы *p*-InSe. Они выращивались методом Бриджмена и легировались примесью кадмия для получения дырочной проводимости полупроводника. В зависимости от количества вводимой примеси удельное сопротивление образцов *p*-InSe находилось в пределах 10^3 – 10^4 Ом·см. Слитки кристаллов разрезались на шайбы толщиной 4–5 мм, а затем раскальвались на плоскопараллельные пластинки толщиной 0,3–0,4 мм. Полученные образцы InSe окислялись на воздухе при $T = 450^\circ\text{C}$ в электрической печи с регулируемой и стабилизированной температурой. Температура окисления выбиралась на основе результатов тестирования и отбора образцов ГС с наилучшими фотоэлектрическими параметрами, изгото-

[†] E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

товленных в разных температурно-временных режимах: при температурах от 200 до 500°C с шагом изменения температуры 50°C и продолжительностью окисления от 5 до 60 мин с интервалом в 5 мин. Долговременное окисление InSe проводилось на протяжении 1–5 суток с интервалом в одни сутки. После окисления образец раскалывали повторно, чтобы оставить пленку окисла только с одной стороны. Все другие оставшиеся грани с окислом обрезались. Часть образцов ГС, приготовленных таким образом, помещалась в вакуумированные ампулы для термического отжига при той же температуре. Цель отжига заключалась в выявлении других фазовых изменений в базовом материале. Для омических контактов использовался чистый индий, хорошо смачивающий как поверхность окисла, так и поверхность полупроводника. Для устранения неомичности контакта индия с *p*-материалом поверхность последнего механически повреждалась [7].

Спектры фоточувствительности изготовленных ГС исследовались при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР-3 с разрешением 26 Å. Освещались образцы ГС со стороны окисной пленки. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемых ГС измерялись с помощью емкостного моста Е8-2. Относительная погрешность измерения емкости не превышала $5 \cdot 10^{-3}$. Для определения механизма протекания тока через барьер исследовались статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) при смещении ГС в прямом направлении.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Спектральные и фотовольтаические характеристики

Спектры фоточувствительности ГС, изготовленных при $T = 450^\circ\text{C}$ и с разной продолжительностью окисления InSe, представлены на рис. 1. Форма спектров типична для ГС — спектры ограничены с двух сторон. Энергетические положения краев полосы фоточувствительности соответствуют поглощению света в ее компонентах и составляют 1.2, 2.0 и 3.7 эВ. Длинноволновое ограничение фотоотклика совпадает для всех случаев окисления образцов и связано с поглощением света в базовом материале InSe, а коротковолновое — с поглощением в пленке окисла. Как видно из рис. 1, *a*, длительность окисления InSe существенно влияет на положение высокоэнергетического края спектра, что означает — влияет на фазовый состав окисла. Кратковременное (в течение 5–15 мин) окисление InSe (кривая *b*) приводит к образованию пленки триоксида индия In_2O_3 , оптические и электрические свойства которой исследованы нами в [1]. Позднее рентгеноструктурная идентификация фазы In_2O_3 на поверхности InSe была выполнена

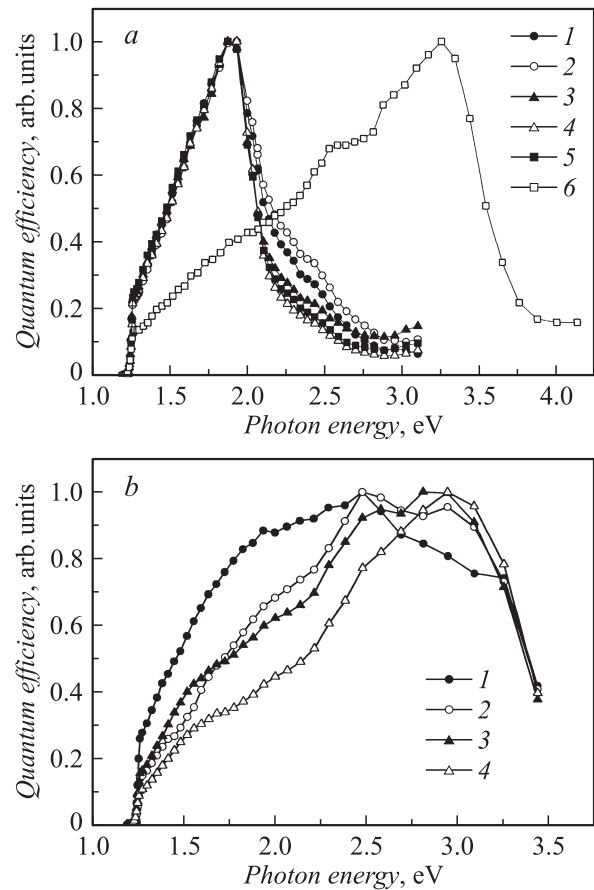


Рис. 1. Спектры относительной квантовой эффективности фоточувствительности ГС окисел *p*-InSe при комнатной температуре. Температура окисления образцов 450°C. *a*: (1–6) — время окисления 1, 2, 3, 4, 5 суток и 15 мин соответственно. *b*: время окисления 15 мин; 1 — без отжига, (2–4) — отжиг в вакууме (после окисления) в течение 0.5 (2), 1 (3), 2 суток (4).

в [2]. Переход от кратковременного к долговременному окислению подложек сопровождается образованием новой фазы окисла. На спектральных зависимостях это отражается в появлении высокоэнергетического края фоточувствительности при 2.0 эВ (кривые 1–5).

В [3] на основании исследования спектров комбинационного рассеяния света сделан вывод, что фазе с краем фоточувствительности при 2.0 эВ соответствует соединение $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$. Авторами [2–6] высказывалось также предположение, что оксидная пленка может содержать включения других фаз, например, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ и $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ширины запрещенных зон этих соединений равны 1.27 и 2.0 эВ соответственно). Для выяснения этого предположения, а также возможности образования других фаз в системе In–Se исследовались ГС In_2O_3 –*p*-InSe, изготовленные в условиях 15-минутного режима окисления (рис. 1, *a*, кривая *b*). Образцы отжигались в вакууме при той же температуре 450°C, что и температура окисления подложек. Оказалось, что по спектрам фотоотклика соответствующих образцов не было зарегистрировано

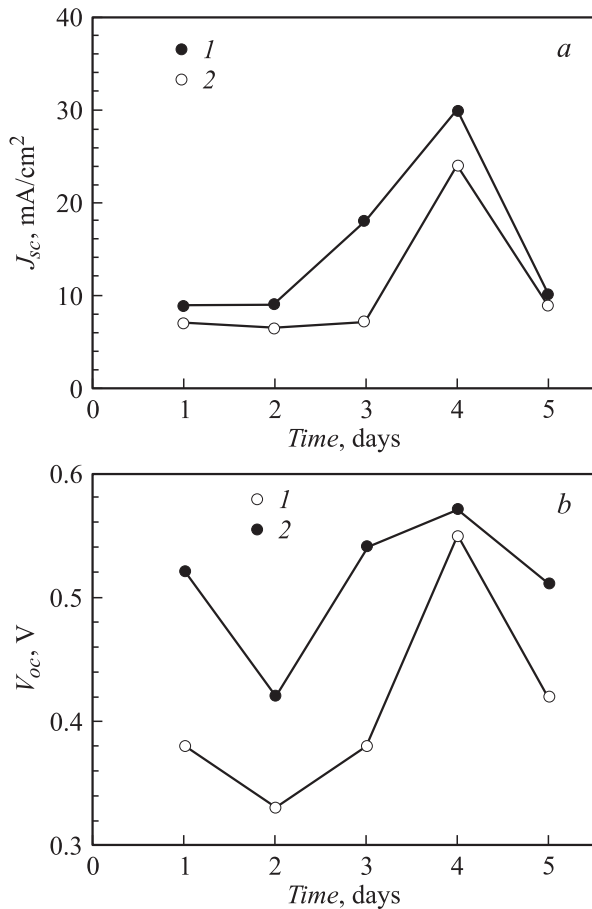


Рис. 2. Зависимости плотности тока короткого замыкания (а) и напряжения холостого хода (б) от времени окисления для двух партий образцов ГС окисел-*p*-InSe (1, 2). Интенсивность освещения образцов 100 мВт/см².

образования новых химических фаз (рис. 1, б). Как видно на рис. 1, б, спектр фотоотклика отожженных образцов (кривые 2–4) существенно не меняется по сравнению с неотожженными образцами (кривая 1), а коротковолновая фоточувствительность определяется поглощением света в окисной пленке In₂O₃. Более того, фотоэлектрические характеристики отожженных в вакууме образцов ГС намного хуже, чем окисленных на воздухе.

Из рис. 1, а видно также, что коротковолновый край имеет более резкий спад фотоотклика для кривых 4, 5, по сравнению с кривыми 1–3. Это свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности окисления происходит утолщение образованного слоя In₂(SeO₄)₃. Тем не менее толщина остается еще слишком малой, чтобы полностью исключить поглощение света с энергией фотонов, больших 2.0 эВ. Препятствием к росту более толстых пленок In₂(SeO₄)₃ служит фронтальная пленка In₂O₃, ограничивающая доступ кислорода в глубину кристалла. Фаза In₂(SeO₄)₃ занимает промежуточное положение между InSe и In₂O₃, а потенциальный барьер формируется на границе базового полупроводника и промежуточной фазы.

При относительном сравнении фотоотклика ГС в зависимости от продолжительности окисления оказалось, что его величина существенно изменяется. Увеличение продолжительности окисления приводит к возрастанию абсолютной величины фототока короткого замыкания исследуемых ГС более чем на порядок. Фототок ГС для кривых 1 и 4 различается приблизительно в 20 раз.

На рис. 2 представлены зависимости плотности тока короткого замыкания (I_{sc}) и напряжения холостого хода (V_{oc}) исследуемых ГС от продолжительности окисления. Результаты тестирования проводились для двух групп образцов при освещении мощностью 100 мВт/см². Из рисунка видно, что общая тенденция к улучшению фотоэлектрических параметров наблюдается для обеих групп образцов. При этом установлено, что оптимальным режимом окисления является 4-суточная выдержка подложек при $T = 450^\circ\text{C}$.

3.2. Вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики

В образцах ГС, полученных длительным окислением с образованием промежуточного окисла и улучшением их фотоэлектрических параметров, возникает необходимость исследования выпрямительных свойств таких структур. Для исследований ВФХ $C(V)$ были отобраны образцы, окисленные при $T = 450^\circ\text{C}$ на протяжении 4 суток, т.е. с наилучшими фотоэлектрическими параметрами. Высоту потенциального барьера ГС определяли из ВФХ, которые представлены на рис. 3. В координатах $1/C^2 - V$ все полученные ВФХ были линейными, что свидетельствует о резком характере исследуемого *p-n*-перехода. Как видно из рисунка, изменение частоты тестирующего сигнала приводит к смещению ВФХ. Частотная зависимость ВФХ связана с влиянием на эти характеристики последовательного сопротивления ГС [8]. Как следует из [8], для отыскания истинного значения

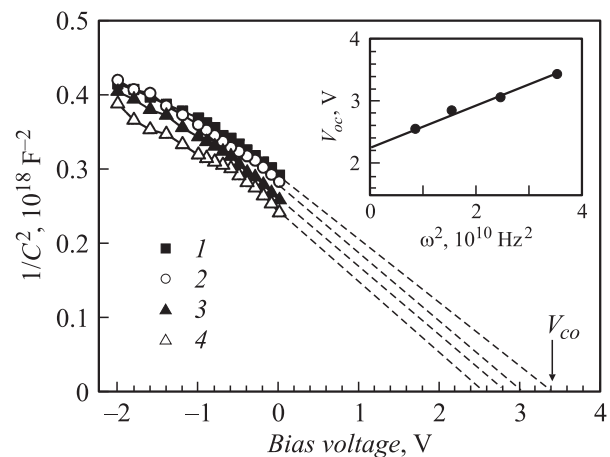


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики ГС окисел-*p*-InSe на различных частотах f , кГц: 1 — 30, 2 — 25, 3 — 20, 4 — 15. Температура измерения 295 К. На вставке — частотная зависимость емкостного напряжения отсечки.

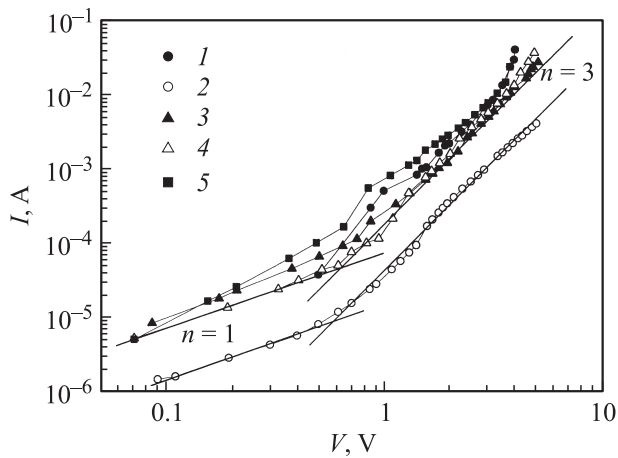


Рис. 4. Прямые ветви вольт-амперных характеристик ГС окисел-*p*-InSe для образцов с различным временем окисления. Время окисления, сутки: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4, 5 — 5. Приведен показатель степени в $I \propto V^n$. Температура измерения 295 К.

высоты барьера (qV_D) необходимо частотную зависимость полученных значений напряжения отсечки (V_{co}) аппроксимировать к нулевой частоте в координатах $V_{co} - \omega^2$ ($\omega = 2\pi f$, f — частота тестирующего сигнала). Аппроксимированные значения оказались весьма завышенными в сравнении с шириной запрещенной зоны InSe ($qV_D = 2.25$ эВ) (см. вставку на рис. 3). Измерения ВФХ многих образцов (больше 3) обнаружили, что высота потенциального барьера, которая определялась из этих характеристик, колеблется в пределах 1–3 эВ и результаты не имеют воспроизводимого характера. На наш взгляд, это происходит потому, что измеряемая экспериментально емкость является суммой двух последовательно соединенных емкостей, одна из которых соответствует искомой барьерной, а вторая возникает в результате неомичности токосъемного контакта с подложкой. Обе емкости являются следствием образования обедненных областей в подложке с двух противоположных ее сторон: фронтальной и тыльной. Причем емкость тыльной области не является постоянной, так как зависит от условий повреждения поверхности образца перед нанесением контакта. Поэтому соответствующая величина $1/C^2$ сдвигается по оси ординат вверх. Результат этого сдвига проявляется в увеличенных значениях напряжений отсечки и завышении высоты барьера. При этом обнаружено расхождение определяемых величин для разных образцов. Единственным достоверным параметром, получаемым из представленных ВФХ, является концентрация нескомпенсированных акцепторных примесей $N_A - N_D$ в подложке. Из наклона ВФХ найдено, что ее величина составляет 10^{15} см $^{-3}$. Аналогичный порядок величины концентрации основных носителей тока в *p*-InSe(Cd) получен авторами [9].

С целью исследования механизмов протекания тока через ГС собственный окисел-*p*-InSe измерялись пря-

мые ветви ВАХ $I(V)$, которые показаны на рис. 4. В логарифмических координатах ВАХ всех исследуемых образцов ГС при разной продолжительности окисления проявляют схожие между собой две зависимости: $I \propto V$ и $I \propto V^3$. Кубический вид ВАХ наблюдается при больших прямых смещенных в интервале нескольких порядков тока. Обнаружить экспоненциальную зависимость тока от напряжения в образцах ГС, полученных длительным окислением, не удалось. Причиной этому может быть, как и в случае ВФХ, обедненный слой тыльного контакта, вносящий основной вклад в последовательное сопротивление ГС. Теория токов, ограниченных пространственным зарядом, предсказывает случаи наблюдения одновременно омического участка ВАХ и кубической зависимости тока от напряжения, полученный нами экспериментально [10]. Результаты, которые вытекают из исследований как ВАХ, так и ВФХ, свидетельствуют о существовании дополнительной обедненной области в ГС собственный окисел-*p*-InSe, а механическое повреждение поверхности для достижения омического контакта с подложкой оказалось малоэффективным.

4. Заключение

В работе показано, что окисление полупроводниковых кристаллов *p*-InSe на воздухе приводит к образованию потенциального барьера в системе окисел-полупроводник, а изменение режимов окисления влияет на фотоэлектрические параметры ГС. В режиме насыщения максимальные значения напряжения холостого хода (0.6 В) и плотности тока короткого замыкания (30–35 мА/см 2) получены в условиях 4-суточной выдержки образцов *p*-InSe на воздухе при температуре 450°C. Изменения в спектрах fotocувствительности ГС связаны с образованием таких фаз окислов, как In_2O_3 и $In_2(SeO_4)_3$. Электрические характеристики исследуемых ГС искажены влиянием последовательного сопротивления; основной причиной его возникновения является неомичность токосъемного контакта с базовым полупроводником.

Список литературы

- [1] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Письма ЖТФ, **18** (12), 70 (1992).
- [2] O.A. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, J.M. Stakhira. Mater. Sci. Eng. B, **56**, 5 (1998).
- [3] O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, V.O. Yukhymchuk. Semicond. Sci. Technol., **17**, L1 (2002).
- [4] V.P. Savchyn, C.B. Kutsay. Thin Sol. Films, **361–362**, 123 (2000).
- [5] O.A. Balitskii, N.N. Berchenko, V.P. Savchyn, J.M. Stakhira. Mater. Chem. Phys., **65**, 130 (2000).
- [6] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга. ФТП, **37**, 196 (2003).
- [7] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975) гл. 9, с. 327.

- [8] A.M. Goodman. J. Appl. Phys., **34**, 329 (1963).
[9] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes, A. Chevy. J. Appl. Phys., **62**, 1477 (1987).
[10] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973) гл. 13, с. 285.

Редактор Л.В. Шаронова

The oxide-*p*-InSe heterostructures with improved photo-electricity characteristics

V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovaluk

I.N. Frantsevich Material Science Institute,
National Academy of Sciences of Ukraine,
58001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract Indium monoselenide crystals were used for the intrinsic oxide-*p*-InSe heterostructures preparation by thermal oxidation method in open air. A long-term (for 1–5 days) oxidation of InSe substrates at $T = 450^{\circ}\text{C}$ leads to changes of both the photosensitivity spectral band and the heterostructures photo-electrical parameters in comparison with the samples oxidized for 5–15 min. These changes are caused by additional oxides on the semiconductor surface phases that are formed one layer at a time. Under saturation conditions the open circuit and short circuit current reaches 0.6 V and 30–35 mA/cm², respectively, for the best heterostructures. The heterostructures electrical characteristics are distorted by the influence of a series resistance, which complicates the determination of the potential barrier height and establishing the charge transfer mechanism through it.