

Д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК¹, д. ф.-м. н. В. Н. КАТЕРИНЧУК¹, З. Р. КУДРИНСКИЙ¹,
Б. В. КУШНИР¹, к. ф.-м. н. В. В. НЕТЯГА¹, к. ф.-м. н. В. В. ХОМЯК²

Украина, ¹Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. И. М. Францевича
НАН Украины, ²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВАХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$

Методом высокочастотного магнетронного напыления сформирована тонкая оксидная пленка ZnO на ван-дер-ваальсовой поверхности моноселенида индия. Исследовано влияние вакуумного низкотемпературного отжига на электрические и фотоэлектрические характеристики гетероперехода $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$. Приведены температурные зависимости ВАХ гетероперехода до и после отжига. Установлена область спектральной fotocувствительности гетероструктуры $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$.

Ключевые слова: селенид индия, оксид цинка, тонкая пленка, гетеропереход, ВАХ, спектральная fotocувствительность.

Широкозонные проводящие пленки оксидов металлов часто используются для формирования «окон» при создании гетеропереходов, поскольку они пропускают оптическое излучение широкого спектрального диапазона. К тому же, низкое поверхностное сопротивление пленок обеспечивает образование обедненной области преимущественно в объеме полупроводниковой подложки. Сочетание указанных факторов способствует эффективному преобразованию световой энергии в электрическую [1, 2].

Известно, что любое различие кристаллических решеток материалов гетероперехода (по типу, параметрам, коэффициенту термического линейного расширения) обычно приводит к образованию на гетерогранице n - и p -типа большой концентрации дефектов [6], что делает невозможным изготовление качественных гетеропереходов. В свою очередь, в научной литературе представлены данные по различным типам гетеропереходов на основе слоистых кристаллов и показано, что в таком случае несогласованность решеток не является преградой для получения качественных диодных структур [7, 8]. Среди полупроводниковых материалов, которые относятся к слоистым кристаллическим структурам и могут быть использованы при изготовлении гетеропереходов, определенный интерес представляют оксид цинка ZnO и кристаллы InSe [3–5]. Поверхность естественного скола слоистых кристаллов InSe является идеальной подложкой для изготовления гетеропереходов, поскольку химические связи на ней замкнуты и какая-либо дополнительная обработка не требуется.

Целью данной работы было изготовление новых гетеропереходов $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$ и исследования фотоэлектрических свойств сформированного $p - n$ -перехода.

Образцы и методика исследования

Монокристаллы селенида индия, которые выращивали методом Бриджмена из компонентов нестехиометрического состава, обладали n -типом проводимости. Для получения p -типа проводимости их легировали кадмием (0,1% по массе). Подвижность (μ_c) и концентрация (n_p) свободных носителей заряда полученных кристаллов были определены из холловских измерений: $\mu_c = 100 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и $n_p = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре.

Гетеропереходы $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$ формировали напылением тонкой оксидной пленки ZnO на ван-дер-ваальсову поверхность InSe методом высокочастотного магнетронного распыления [9].

Спектры fotocувствительности изготовленных гетеропереходов исследовали при помощи монохроматора МДР-3 с разрешающей способностью 2,6 нм/мм. Спектры нормировали на количество падающих фотонов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, где приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероперехода $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$ до и после отжига, видно, что зависимости носят нелинейный характер, что присуще диодным структурам (ВАХ построены в полулогарифмических и логарифмических координатах для возможности выявления отдельных изменений в функциональной зависимости тока от напряжения).

В общем случае экспериментальные результаты можно описать следующим выражением:

$$J = \exp(qU / (nkT)),$$

где J — плотность тока.

Величина входящего в эту формулу диодного коэффициента n указывает на механизм проте-

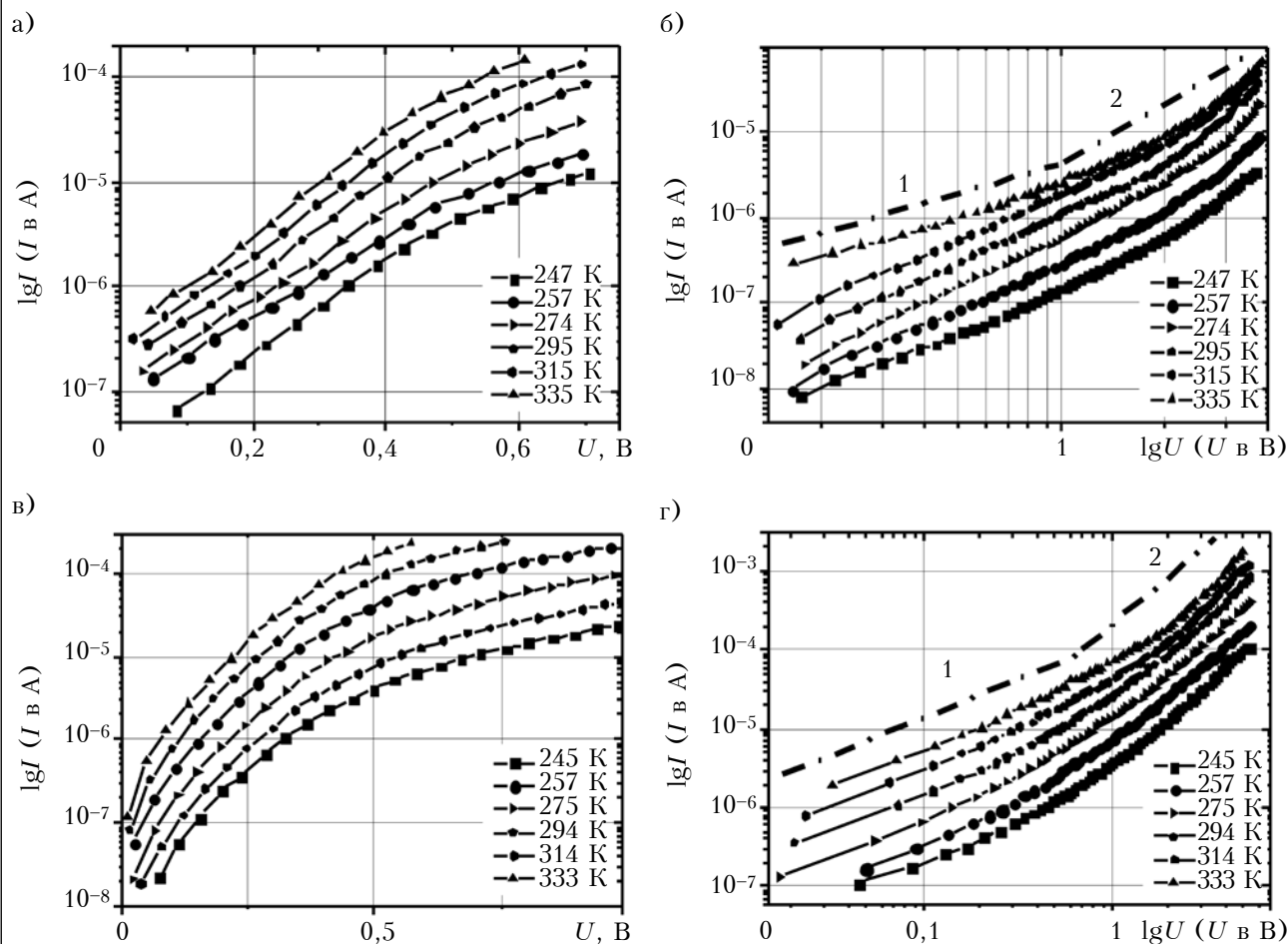


Рис. 1. ВАХ гетероперехода $n\text{-ZnO-p-InSe}$, полученные при различных температурах до (а, б) и после (в, г) отжига образцов и представленные в полулогарифмическом (а, в) и логарифмическом (б, г) масштабе (пунктир на б, г – рассчитанная ВАХ, подчиняющаяся линейной (1) и квадратической (2) закономерностям)

кания тока через гетеропереход. Например, при $n=1$ преобладает диффузионный ток, при $n=2$ – рекомбинационный, при $1 < n < 2$ – оба тока сопоставимы по величине. В нашем случае при малых смещениях гетероперехода наклон ВАХ практически не зависит от температуры и $n > 2$ ($n \approx 3,7$), что присуще туннельному или туннельно-рекомбинационному механизму протекания тока. С другой стороны, квантово-механическое туннелирование возможно лишь тогда, когда толщина потенциальных барьеров меньше, чем длина волны де-Бройля для электрона ($< 100 \text{ \AA}$). Такая ситуация реализуема в сильнолегированных и вырожденных полупроводниках, к которым не относится InSe , поэтому указанные механизмы протекания тока в гетеропереходе $n\text{-ZnO-p-InSe}$ не являются возможными.

Альтернативным механизмом протекания тока через гетеропереход являются шунтирующие токи, которые накладываются на другие токи и искажают истинную картину электронных процессов. Обычно они преобладают при малых значениях напряжения. Когда напряжение возрастает, диффузионный ток преобладает над шунтирующим из-за различной экспоненциальной за-

висимости. Величина шунтирующих токов зависит от качества $p-n$ -перехода. Дефекты возникают при формировании гетероперехода и создании омических контактов, когда изменение температуры на гетерогранице вызывает возникновение механических напряжений из-за различия свойств контактирующих веществ. Для уменьшения количества дефектов и, соответственно, шунтирующих токов применяют термический отжиг образцов в вакууме. Следует отметить, что при уменьшении шунтирующих токов коэффициент n также уменьшается.

При изменении полярности напряжения смещения на гетеропереходе ВАХ приобретает иной характер. Растяжение $p-n$ -перехода приводит к подавлению инжекционных токов и к появлению токов, ограниченных пространственным зарядом, что является следствием протекания тока через диэлектрик. Согласно [10], при небольших напряженностях электрического поля

$$I = \epsilon \mu U / L,$$

где ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость среды;

μ – подвижность электронов;

L – толщина $p-n$ -перехода.

Поскольку в протекании тока через $p-n$ -переход ловушки не участвуют, зависимость $I(U)$ строго следует линейному (при малых напряжениях) или квадратическому (при больших смещениях) закону.

Поскольку для токов, ограниченных пространственным зарядом, ВАХ описывается степенной зависимостью, для исследуемого гетероперехода при обратных смещениях на рис. 1 она приведена в логарифмическом масштабе. Здесь хорошо видно, что в исследуемом диапазоне температур ВАХ подчиняется квадратичному закону. Следует отметить, что при высоких температурах ($61,7^\circ\text{C}$) ему предшествует омическая зависимость.

Итак, при формировании гетероперехода $n\text{-ZnO}-p\text{-InSe}$ действительно образуется обедненная область. При прямых смещениях ее наличие приводит к инжекции электронов в полупроводник, а при обратных — к возникновению токов, ограниченных пространственным зарядом. В первом случае прямые токи накладываются на шунтирующие, что приводит к завышенным значениям диодного коэффициента ВАХ. Одним из путей повышения качества гетеропереходов является вакуумный термический отжиг образцов, поскольку он влияет на величину шунтирующих токов.

Из рис. 1, *б*, *г* видно, что после отжига поведение прямых ветвей ВАХ при изменении температуры не изменилось — так же, как и до отжига, они смещаются в вертикальном направлении, не изменяя угол наклона. При этом, однако, диодный коэффициент ВАХ n уменьшился до 2,7 по сравнению с 3,7 у неотожженных образцов. Это свидетельствует о том, что шунтирующие токи гетероперехода после отжига уменьшились и его диодные свойства улучшились при сохранении инжекционных свойств. Такое изменение может происходить за счет уменьшения механических напряжений на гетерогранице, устранения каналов замыканий и других дефектов.

На рис. 1, *г* четко видно, что при всех температурах графики характеризуются двумя наклонами: с показателем степени 1 при малых напряжениях и с показателем степени 2 при больших. Как отмечается в [10, с. 101–130], такая ситуация реализуется в модели, которая представляет собой обедненную область с равновесными свободными носителями и без ловушек. Поведение ВАХ в соответствии с омическим законом при малых значениях напряжения можно объяснить, предположив существование некой концентрации термически активированных электронов, источником которых могут быть мелкие доноры с относительно малой энергией связи. Заметных отклонений от такого закона не возникает до тех пор, пока средняя концентрация инжектированных неравновесных свободных носителей не становится сравнимой с концентра-

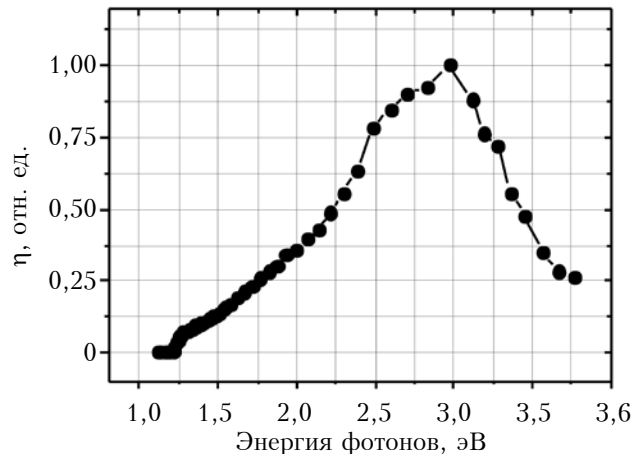


Рис. 2. Спектр фотоотклика гетероперехода $n\text{-ZnO}-p\text{-InSe}$ при комнатной температуре

цией термически высвобожденных носителей. В этом случае при больших обратных напряжениях происходит переход к квадратичному безловушечному закону, т. е. начало возникновения токов, ограниченных пространственным зарядом, хорошо иллюстрируют рис. 1, *б*, *г*.

Спектры относительной квантовой эффективности η гетероперехода $n\text{-ZnO}-p\text{-InSe}$ показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что спектральная фоточувствительность ограничена с двух сторон и соответствует поглощению света в узкозонном InSe ($\approx 1,25$ эВ) и широкозонном ZnO ($\approx 3,20$ эВ), что характерно для форм спектров гетеропереходов. Резкий край фотоотклика в высокоэнергетической области спектра указывает на удовлетворительное качество сформированной пленки ZnO и ее полупроводниковые свойства. Данный гетеропереход отличается тем, что благодаря низкоомной пленке оксида цинка вся обедненная область находится в InSe и область поглощения света совмещена с $p-n$ -переходом, в котором генерируемые фотоносители непосредственно разделяются электрическим полем. Также следует отметить и то, что качественные гетеропереходы $n\text{-ZnO}-p\text{-InSe}$ на основе слоистых кристаллов InSe получают даже при неблагоприятных условиях согласования типа и параметров кристаллических решеток контактирующих полупроводников: ZnO и InSe.

Выводы

Исследования сформированных методом высокочастотного магнетронного напыления гетеропереходов $n\text{-ZnO}-p\text{-InSe}$ показали, что их ВАХ носят диодный характер. Предположение о влиянии шунтирующих токов на ВАХ подтверждено снижением диодного коэффициента с 3,7 до 2,7 после вакуумного низкотемпературного отжига образцов, поскольку известно, что он позволяет уменьшить шунтирующие токи.

Спектральная фоточувствительность полученных гетеропереходов находится в области энергий 1,2 — 3,7 эВ.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells. – Springer, 2008.

2. Song D., Aberle A., Xia I. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application // Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 195, N 3. – P. 291–296.

3. Штеплюк І. І., Лашкар'юв Г. В., Лазоренко В. Й., Євтушенко А. І. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277–287.

4. Jagadish C., Pearton S. J. (Eds.) Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. – Amsterdam: Elsevier, 2006.

5. Ковалюк З. Д. Особенности физических свойств слоистых кристаллов // В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 7–9.

6. Milnes A. G., Feucht D. L. Heterojunction and metal-semiconductor junction. – New York: Academic Press, 1972.

7. Катеринчук В. М., Кудринський З. Р., Хомяк В. В. та ін. Властивості анізотипних гетеропереходів n -CdO– p -InSe. // ФХТТ. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 218–221.

8. Катеринчук В. Н., Кудринський З. Р., Ковалюк З. Д. Коэффициент фотолюксхемизма и его температурная динамика в гетеропереходах собственный оксид– p -InSe // ФТП. – 2014. – Т. 48, № 6. – С. 797–800.

9. Брус В. В., Илащук М. И., Хомяк В. В., Ковалюк З. Д., Марьянчук П. Д., Ульяничкий К. С. Электрические свойства анизотипных гетеропереходов n -CdZnO/ p -CdTe // ФТП. – 2012. – Т. 46, № 9. – С. 1175–1180.

10. Lampert M. A., Mark P. Current injection in solids. – New York: Academic Press. 1970.

Дата поступления рукописи
в редакцию 28.04 2015 г.

З. Д. КОВАЛЮК¹, В. М. КАТЕРИНЧУК¹, З. Р. КУДРИНСЬКИЙ¹, Б. В. КУШНИР¹,
В. В. НЕТЯГА¹, В. В. ХОМЯК²

Україна, ¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ВАХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДУ n -ZnO– p -InSe

Методом високочастотного магнетронного напылення була сформована тонка оксидна плівка ZnO на ван-дер-ваальсовій поверхні моноселеніда індію. Досліджено вплив вакуумного низькотемпературного відпалу на електричні та фотоелектричні характеристики гетеропереходу n -ZnO– p -InSe. Наведено температурні залежності ВАХ гетеропереходу до і після відпалу. Встановлена область спектральної фоточутливості гетероструктури n -ZnO– p -InSe.

Ключові слова: селенід індію, ZnO, тонка плівка, гетероперехід, ВАХ, спектральна фоточутливість.

DOI: 10.15222/TKEA2015.5-6.50
UDC 544.225.2, 621.315.592

Z. D. KOVALYUK¹, V. M. KATERYNCHUK¹,
Z. R. KUDRYNSKYI¹, B. V. KUSHNIR¹,
V. V. NETYAGA, V. V. KHOMYAK²

Ukraine, ¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
of National Academy of Sciences of Ukraine,
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

ANNEALING EFFECT ON I – V CHARACTERISTIC OF n -ZnO– p -InSe
HETEROJUNCTION

The article is devoted to studying of influence of vacuum low-temperature annealing on the electrical and photoelectric characteristics of n -ZnO – p -InSe heterostructure.

Indium monoselenide (InSe) is a semiconductor of the A^3B^6 group of layered compounds. The basic unit consists of two planes of metal atoms sandwiched between two planes of chalcogen atoms (Se–In–In–Se). The absence of dangling bonds on InSe cleaved surface makes it possible to use this semiconductor as a substrate for fabrication of heterostructures based on semiconductor materials with different symmetries and lattice spacings. Zinc oxide (ZnO) is the most suitable material for window materials and solar cells buffer layers application due to its marvelous transparency in the range of visible region.

InSe single crystals were grown by the Bridgman technique from a nonstoichiometric melt and characterized by a pronounced layered structure along the whole length of a sample. ZnO thin oxide film was formed on freshly cleaved van der Waals surface of InSe layered crystal. n -ZnO – p -InSe heterostructure was prepared

by the method of high-frequency magnetron sputtering. Sensitivity spectral areas were identified by MDR-3 monochromator with a resolution of 2.6 nm/mm.

The current-voltage characteristics of the $n\text{-ZnO} - p\text{-InSe}$ heterostructures showed a clearly pronounced diode character. In the forward bias of the initial samples, the diode factor had the value 3.7 at room temperature. It is shown that vacuum low-temperature annealing reduces shunt currents of the heterojunction, which is reflected in the decrease in the values of n from 3.7 to 2.7.

Keywords: indium selenide, ZnO, thin film, heterojunction, CVC, spectral photosensitivity.

REFERENCES

1. Ellmer K., Klein A., Rech B. *Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells*. Springer, 2008, 446 p.
2. Song D., Aberle A., Xia I. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, vol. 195, no. 3, pp. 291-296.
3. Shteplyuk I., Lashkarev G., Lazorenko V., Ievtushenko A. [Technological and material science aspects of obtaining light-emitting devices based on ZnO]. *Physics and chemistry of solid state*, 2010, vol. 11, no. 2, pp. 277-287. (Ukr)
4. Jagadish C., Pearton S.J. (Eds.) *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Amsterdam, Elsevier, 2006, 600 p.
5. Kovalyuk Z.D. [Features of physical properties of layered crystals]. In book: *Physical basis of semiconductor material*. Kiev, Naukova dumka, 1986, pp. 7-9. (Rus)
6. Milnes A.G., Feucht D.L. *Heterojunction and metal-semiconductor junction*. New York, Academic Press, 1972, 408 p.
7. Katerynychuk V.M., Kudrynskyi Z.R., Khomyak V.V., Orletsky I.G., Netyaga V.V. [Properties of anisotype $n\text{-CdO} - p\text{-InSe}$ heterojunctions]. *Physics and chemistry of solid state*, 2013, vol. 14, no. 1, pp. 218-221. (Ukr)
8. Katerynychuk V.M., Kudrynskyi Z.R., Kovalyuk Z.D. Photopleochroism coefficient and its temperature dynamics in natural oxide $-p\text{-InSe}$ heterojunctions. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, iss. 6, pp. 776-778. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063782614060153>.
9. Brus V.V., Ilashchuk M.I., Khomyak V.V., Kovalyuk Z.D., Maryanchuk P.D., Ulyanytsky K.S. Electrical properties of anisotype heterojunctions $n\text{-CdZnTe}/p\text{-CdTe}$. *Semiconductors*, 2012. vol. 46, iss. 9, pp. 1152-1157. [10.1134/S1063782612090059](http://dx.doi.org/10.1134/S1063782612090059).
10. Lampert M.A., Mark P. *Current injection in solids*. New York, Academic Press. 1970, 351 p.

ВЫСТАВКИ



Выставочный центр КиевЭкспоПлаза
Украина, Киев ул. Салютная, 2-Б
Тел.: + 380 44 461-95-85



- ЭНЕРГЕТИКА
- ЭЛЕКТРОТЕХНИКА
- ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ

20-я международная выставка
elcomUkraine 2016

19 – 22 апреля 2016

www.elcom.ua

Тематические направления



ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Высоковольтная аппаратура, низковольтная аппаратура, энергосбережение, охрана труда в электроэнергетике.



СИСТЕМЫ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ
И ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ

Когенерационные установки, электростанции, стабилизаторы, преобразователи, инверторы, выпрямители, аккумуляторы, источники бесперебойного питания, электротщитовое оборудование, системы электропитания, электроприорыды и преобразователи, системы заземления и молниезащиты.



КАБЕЛЬНО-ПРОВОДНИКОВАЯ
ПРОДУКЦИЯ

Кабели, провода, кабеленесущие системы, электромонтажные изделия, оборудование для монтажа и прокладки.



СВЕТОТЕХНИКА

Техническое освещение, декоративное освещение, LED-освещение, источники света.