

©2011 р. З.Д. Ковалюк, В.Й. Дуплавий, О.М. Сидор

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАНУ, Чернівці

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВКИ МОНОСУЛЬФІДУ ІНДІЮ, ОТРИМАНОЇ НА ПОВЕРХНІ InSe

Шляхом короткотривалого відпалу монокристалів селеніду індію в парах сірки отримано фоточутливі гетеропереходи InS–InSe. При дослідженні плівки моноссульфіду індію за допомогою атомно-силового мікроскопу встановлено, що на поверхні формуються наногранули InS. Досліджено зміну параметрів кристалічної ґратки підкладки після інтеркалювання. Виміряно спектри фоточутливості.

Ключові слова: ван-дер-ваальсівська поверхня, інтеркалювання, наногранули.

Непродолжительным отжигом монокристаллов селенида индия в парах серы получен гетеропереход InS–InSe. При исследовании поверхности пленки с помощью атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности пленки моноссульфида индия. Измерен спектр относительной квантовой эффективности гетероперехода. Исследовано изменение параметров решетки подложки после интеркалювания. Измерены спектры фоточувствительности.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсовская поверхность, интеркалювание, наногранулы.

Photosensitive InS–InSe heterojunctions are obtained by means of a short-term annealing of indium selenide single crystals in sulphur vapours. At investigations of indium monosulphide films by means of an atomic-force microscope it is established that under such conditions InS nanograins appear on the surface. Changes of the substrate lattice parameters after intercalation were investigated. Photosensitivity spectra were measured, too.

Keywords: Van der Waals surface, intercalation, nanograins.

Вступ

Шаруватий кристал InSe належить до групи шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$. Кожен із шарів даного кристалу складається із атомних груп Se—In—In—Se із сильними ковалентними зв'язками в шарі, а атоми Se сусідніх шарів зв'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Це зумовлює анізотропію фізичних властивостей кристалів InSe [1]. Атоми Se, які утворюють ван-дер-ваальсівську (ВдВ) поверхню моноселеніду індію мають неметалічну природу, що суттєво ускладнює окиснення InSe. Висока фоточутливість і оптимальна ширина забороненої зони зумовлюють інтерес до моноселеніду індію як перспективно матеріалу для перетворювачів сонячної енергії.

Властивості напівпровідникових матеріалів можуть суттєво змінюватись при їх наноструктуризації, яка найчастіше присутня при формуванні на поверхні напівпровідникових підкладок шарів інших речовин. При цьому можуть проявлятися нові квантово-

розмірні ефекти, що дає можливість створення нових пристроїв наноелектроніки [2]. Процеси отримання нанорозмірних утворень на ВдВ поверхні шаруватих кристалів, а також формування на них напівпровідникових наноструктур, не вивчені. Такі дослідження цікаві і перспективні для формування елементів напівпровідникових і молекулярних наноструктур.

Слабкий ВдВ зв'язок між шарами InSe надає можливість використовувати його як матрицю для отримання сполук впровадження шляхом інтеркаляції. Найбільш поширені методи інтеркалювання можна розділити на три основні групи: термічно-експозиційну, хімічно-селективну та електрохімічну [3]. Одним із видів термічно-експозиційного методу інтеркалювання є розміщення шаруватої матриці у парах інтеркалату, при цьому можна використати режими, за яких відбувається не лише впровадження у міжшаровий простір матриці, але й взаємодія із її поверхнею.

Методика експерименту

Вихідні кристали InSe вирошені методом Бріджмена із нестехіометричного складу $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$. Для отримання діркової провідності, InSe легувався домішкою кадмію (масова частка 0,1%). Отримані при $T=300$ К кристали володіли концентрацією дірок $p \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ і рухливістю $\mu \approx 80 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Зливки кристалів розрізались на шайби товщиною 4–5 мм, із яких у шляхом сколювання на плоскопаралельні пластини отримувались зразки товщиною 0,75–1 мм для подальшого відпалу у парах сірки. Процес відпалу проводився у кварцовій ампулі (рис.1а), відкачаній до залишкового тиску 10^{-5} мм.рт. ст. Амбула розміщувалася в двохзонній пічці, де температура встановлювалася так, що в місці розміщення сірки вона становила $T=550$ К, а $p\text{-InSe} - T=465$ К (рис.1б). Час відпалу становив 12 годин.

Після сульфуризації, внаслідок процесу ізовалентного заміщення, на поверхнях $p\text{-InSe}$

утворюється плівка InS, яка володіла n -типом провідності, що встановлювалось по знаку термо-ерс.

Для дослідження топології поверхні шарів моноссульфіду індію використовувалась атомно-силова мікроскопія (АСМ), що дозволяє отримати дані про мікрорельєф у нанометровому діапазоні. Вимірювання проводились на атомно-силовому мікроскопі *Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments)*.

X-променеви структурний аналіз проводився на установці ДРОН-3 в CuK_α -випромінюванні (довжина хвилі $\lambda=1,542 \text{ \AA}$) (рис.3).

Спектри фоточутливості виготовленої гетероструктури (ГС) досліджувались при кімнатній температурі за допомогою монохроматора МДР-3 із розширенням 26 \AA . Освітлювався зразок зі сторони InS. Всі спектри нормувались відносно кількості падаючих фотонів.

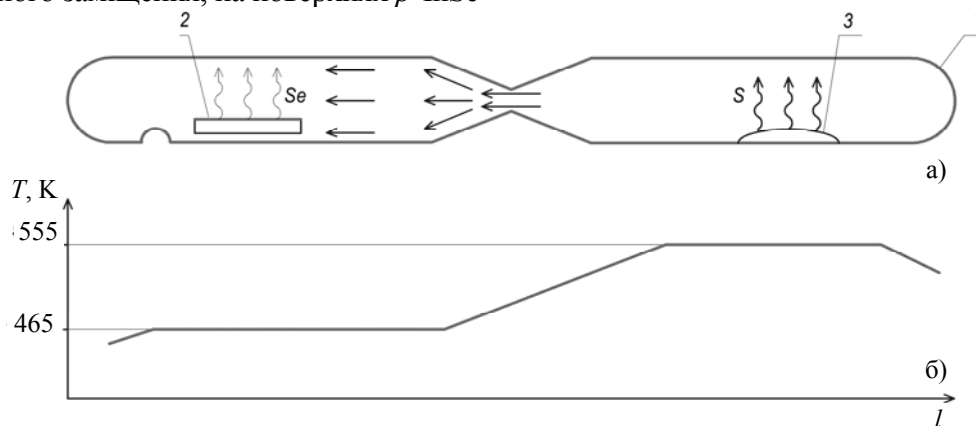


Рис. 1. Процес отримання плівки InS на поверхні InSe (а). 1 – ампула, 2 – підкладка InSe, 3 – наважка сірки. Розподіл температури по довжині ампули (б).

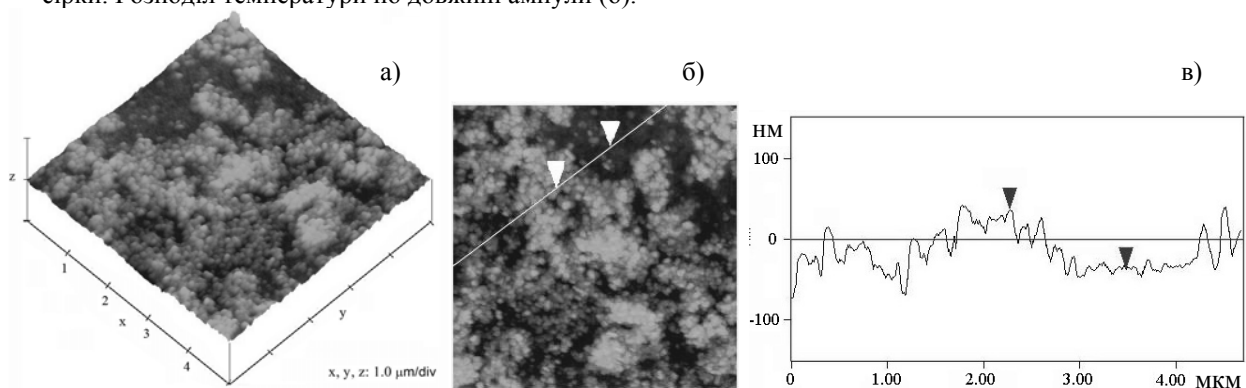


Рис. 2. Тривимірне (а) і двовимірне (б) АСМ-зображення поверхні плівки InS. Розподіл наноструктур за висотою вздовж вказаної на (б) лінії (в).

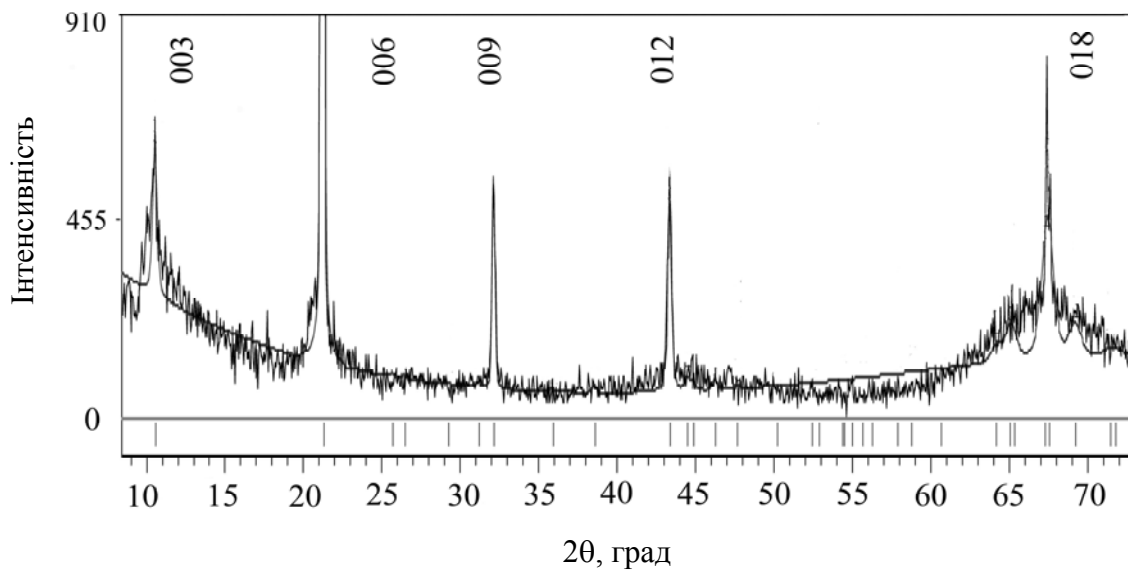


Рис. 3. X-променева дифрактограма підкладки *p*-InSe інтеркальованої у парах сірки.

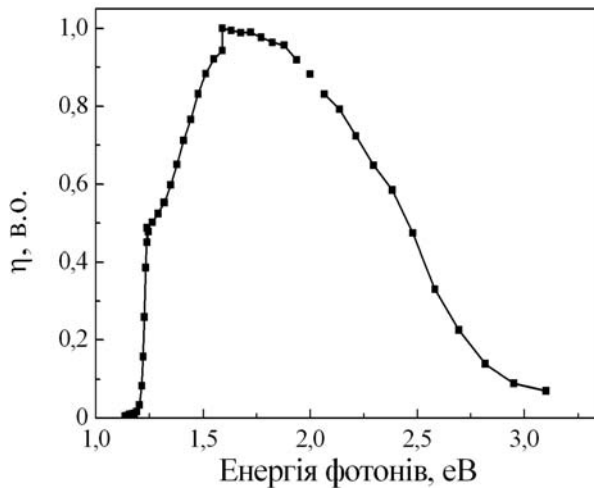


Рис. 4. Спектри відносної квантової ефективності фоточутливості ГС InS-InSe.

Результати та їх обговорення

На отриманих АСМ-зображеннях поверхні плівки InS (рис.2) видно, що поверхня плівки формується у вигляді сферичних нанотворень висотою порядку 75 нм, і діаметром порядку 100–200 нм.

X-променева дифрактограма підкладки *p*-InSe після інтеркалювання в парах сірки наведена на рис.3. Визначені з неї періоди ґратки за допомогою програмного забезпечення *LATTIK-KARTA* становлять: $a=4,0288$ Å і $c=25,0213$ Å. Вщднчас для вихідного *p*-InSe: $a=4,003$ Å і $c=24,961$ Å.

Отримані спектри відносної квантової ефективності фоточутливості характеризу-

ються типовою для ГС формою – спектри обмежені з обох боків. Енергетичні положення країв полоси фоточутливості відповідають поглинанню світла компонентами ГС і складають 1,2 і 2,8 еВ (рис.4).

Довгохвильове обмеження фотовідгуку співпадає із поглинанням світла в підкладці *p*-InSe, а короткохвильове – із поглинанням у плівці моносulfіду індію. Проте величина прямих і непрямих міжзонних переходів об'ємних кристалів InS становлять $E_g^d = 1,7$ еВ і $E_g^{in} = 1,95$ еВ [4]. Значне зміщення краю поглинання плівки sulfіду індію в сторону коротких хвиль спектру може бути пов'язане зі структурою плівки.

Висновки

Відпал InSe у парах сірки при вказаних умовах призводить до утворення наногранул моносulfіду індію (InS).

При дослідженні фоточутливості виявлено зсув короткохвильового краю поглинання в область більших енергій у порівнянні з очікуваним значення, яке є характерним для монокристалічного InS, що є наслідком особливості структури отриманої плівки.

Встановлено, що відпал InSe у парах сірки супроводжується інтеркалюванням в об'єм підкладки, при цьому виявлено зміна параметрів ґратки InSe.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Каминський В.М., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В., Товарицький М.В. Анизотропия электрических свойств InSe // Неорганические материалы – 1984. – **20**(11). – С.412-415.
2. Betotti P., Cazanelli M., Dal Negro L. Silicon nanostructures for photonics // J. Condens. Matter. – 2022. – **14**(35). – P.8253-8281.
3. Ковалюк З.Д., Григорчак И.И., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ // Неорганические материалы. – 1981. – **17**(3). – С.412-415.
4. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Photoelectronic and electrical properties of InS crystals // Semiconductor Science Technology. – 2002. – **17**. – P.1288-1292.