

УДК 537.312, 535.215

## СТВОРЕННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ *n*-InSe-ГРАФІТ

**З. Д. Ковалюк, І. Г. Ткачук, Р. Л. Поцілуйко, В. М. Катеринчук,  
В. В. Нетяга, В. М. Камінський**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Чернівецьке відділення*

Надійшла до редакції 30.06.2016

В даній роботі представлено створення гетероструктури *n*-InSe-графіт на основі шаруватого кристала InSe за допомогою олівця марки 4 в. Було виміряно вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики даної структури, досліджено спектр фоточутливості, та встановлено основні механізми струмопереносу.

**Ключові слова:** InSe, графіт, шаруватий кристал, гетероструктура.

## СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ *n*-InSe-ГРАФИТ

**З. Д. Ковалюк, И. Г. Ткачук, Р. Л. Поцилуйко, В. Н. Катеринчук,  
В. В. Нетяга, В. Н. Каминский**

В данной работе представлено создание гетероструктуры *n*-InSe-графит на основе слоистого кристалла InSe с помощью карандаша марки 4 в. Были измерены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики данной структуры, исследованы спектр фоточувствительности и установлены основные механизмы токопереноса.

**Ключевые слова:** InSe, графит, слоистый кристалл, гетероструктура.

## THE CREATION OF HETEROSTRUCTURES *n*-InSe-GRAPHITE

**Z. D. Kovalyuk, I. G. Tkachuk, R. L. Potsiluiiko, V. M. Katerynychuk,  
V. V. Netyaga, V. M. Kaminsky**

This paper presents the creation of heterostructures *n*-InSe-graphite-based layered InSe crystal with a 4 B pencil mark. Were measured volt-ampere and volt-Farad characteristics of this structure, the spectrum of the photosensitivity, and the main mechanisms of current transfer.

**Keywords:** InSe, graphite, layered crystal heterostructure.

### ВСТУП

В останні роки шаруваті кристали  $A^3B^6$  все більше привертають увагу як перспективні матеріали для інтегральної фотоелектроніки. Зацікавлення дослідників даними матеріалами зумовлене можливостями застосування їх у нелінійній оптиці [10], в перетворювачах сонячної енергії [4], високочутливих оптичних датчиках ближнього інфрачервоного і видимого спектру [1]. До класу даних матеріалів належить також і моноселенід індію (*n*-InSe), що володіє цілою низкою цікавих фізичних властивостей та специфічною хімічною будовою. Сполука *n*-InSe характеризується значною анізотропією властивостей через її багат шарову структуру, де в межах шарів діють переважно ковалентні зв'язки між атомами, в той час як взаємодія між шарами є слабкою (ван-дер-ваальсовою). Кристали легко сколоти паралельно до шарів і, як результат, отримана поверхня є дзеркальною

і має низьку густину поверхневих станів. Відсутність вільних зв'язків на сколеній поверхні кристала InSe робить цю поверхню неактивною для адсорбції, що дозволяє застосовувати її в якості підкладок з метою виготовлення гетеропереходів. До шаруватих структур відноситься і графіт [7], тому перспективним є використання графіту, який цікавий своїми властивостями: низькою твердістю, низьким коефіцієнтом тертя, високою електропровідністю. Важливе промислове значення графіту має також його висока теплопровідність, вогнестійкість, хімічна твердість, гідрофобність, виключно висока жирність і пластичність, висока здатність утворювати тонкі плівки на твердих поверхнях (між шарами графіту діють слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки, які дозволяють наносити його однорідним тонким шаром).

В даній роботі представлений гетероперехід графіт-*n*-InSe. Графіт наносився на

кристал моноселеніду індію за допомогою олівця. Такий метод виготовлення гетеропереходів викликає значний інтерес з практичної точки зору [5], оскільки характеризується унікальною простотою та дешевизною в порівнянні з традиційними методами.

## МЕТОДИКА

Для виготовлення гетеропереходів використовувалася монокристалічний *n*-InSe, вирощений методом Бріджмена. Зі злитка кристала InSe вздовж площини спайності сколювалися плоскопаралельні пластини  $5 \times 5 \times 2$ , які мали досконалі дзеркальні поверхні. Сколювання проводилося на повітрі. Графітовий шар наносився на зразок за допомогою графітового олівця [8] марки 4 В. Дана марка олівця була вибрана за своїми складовими характеристиками (співвідношення графіту до глиняного компоненту рівне 4:1) та провідними властивостями. Контакт до графітового шару наносився за допомогою струмопровідної пасти.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетеропереходів досліджувалися при різних температурах на установці Schlumberger SI 1255 з комп'ютерним інтерфейсом. Використання системи УТРЕКС-РТР дало можливість отримати вольт-амперні характеристики при різних температурах. Спектри fotocутливості виготовлених гетеропереходів досліджувалися за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мм. Всі спектри нормувалися відносно кількості падаючих фотонів. Топологію фрагментів поверхні зразків графіт-InSe досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments), USA.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Структурні дослідження одержаних гетеро-структур проводилися на рентгенівській установці ДРОН-3.0 в монохроматичному  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні. Для обробки одержаних дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-КАРТА.

Наведеній на рис. 1 рентгенограмі зареєстровані відбивання 001 ( $l = 3, 6, 9, 12, 18$ ) від монокристалічної поверхні гетеропереходу графіт-InSe. Наявність

гострих нерозмитих дифракційних максимумів підтверджує структурну досконалість одержаних гетеро-структур. Кристалічна структура гетеропереходу відповідає структурі вихідного  $\gamma$ -InSe, виміряні періоди ґратки  $a = 4,0018$ ;  $c = 24,970$  (Å). Збільшення періоду ґратки  $C$  гетеропереходу в порівнянні з  $C = 24,9553$  (Å) для вихідного монокристалу обумовлено деформацією решітки внаслідок дифузії атомів вуглецю в  $\gamma$ -InSe.

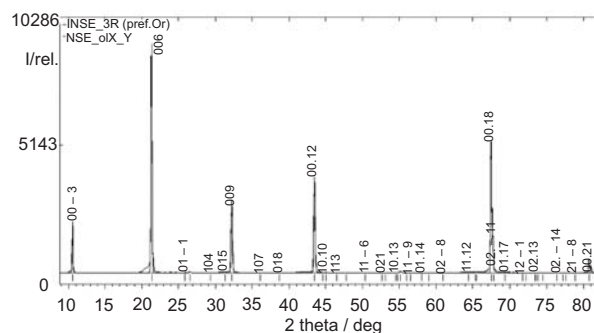


Рис. 1. Рентгенограма відбивань від монокристалічної поверхні гетеропереходу графіт-InSe

На рис. 2 приведені тривимірні АСМ-зображення фрагментів поверхні зразків InSe в площині сколу кристалів або, іншими словами, у ван-дер-ваальсовій площині, на якій нанесений шар графіту. Графіт наносився шляхом пластичної його деформації при контакті з InSe. М'якість графіту дозволила отримувати його тонкі шари, які завдяки ван-дер-ваальсовій взаємодії з підкладкою добре утримуються поверхнею InSe. З цього рисунка видно, що розміщення атомів графіту не є рівномірним і суцільним. Структура шару графіту є пористою, а його скупчення подібні до кілець у вигляді шестикутників. Оскільки розмір зображення складає  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, то приблизний діаметр кілець графіту становить 70–80 нм. Взаємне розміщення наночастинок графіту не має впорядкованого характеру, а шестикутні кільця проглядаються лише на окремих ділянках. Це викликано, насамперед методикою його нанесення, при якій зберігається як структура графіту, так і вплив на неї пластичної деформації.

Розміри нанооб'єктів в нормальній площині можна проаналізувати з рис. 2а, де зображено довільний переріз поверхні зразка (рис. 2б). Видно, що найбільша висота нанотворень графіту досягає — 4 нм, а атеральні

розміри — 17–20 нм. Чим викликані провали в розмірах є загадкою, тому що їх періодичність, або повторюваність є високою.

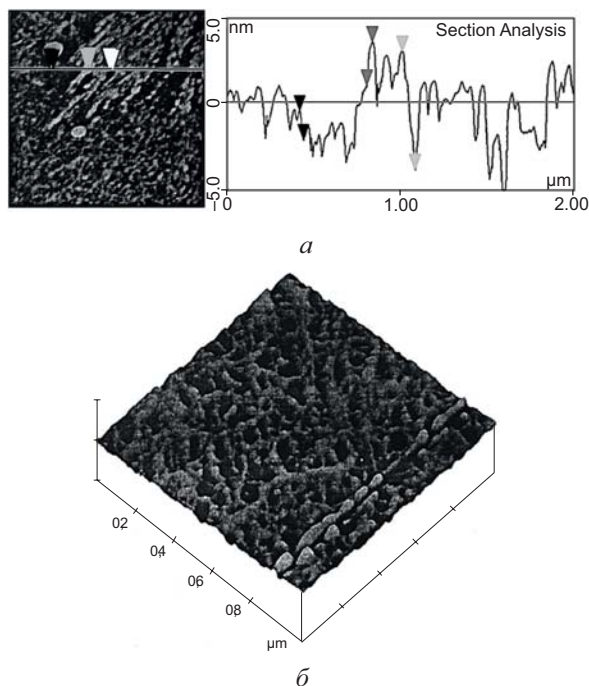


Рис. 2. *a* — АСМ-зображення фрагмента поверхні зразка, графіт-InSe, *б* — профілограма довільно обраного нормального перерізу

Отримані дані АСМ-зображення поверхні графіту на підкладках з InSe є важливими з точки зору взаємодії світла з гетеропереходами графіт-InSe. Це пов'язано з тим, що пориста поверхня графіту нанорозмірної величини є сильно розсіюючою, а тому в анізотропному селеніді індію поглинання світла може відбуватися також анізотропно. Звідси випливає, що фотовідгук гетеропереходів може мати спектральні особливості.

На рис. 3 зображені темнова та світлова вольтамперні характеристики, виміряні при кімнатній температурі. З даної характеристики добре видно діодний характер цих ВАХ.

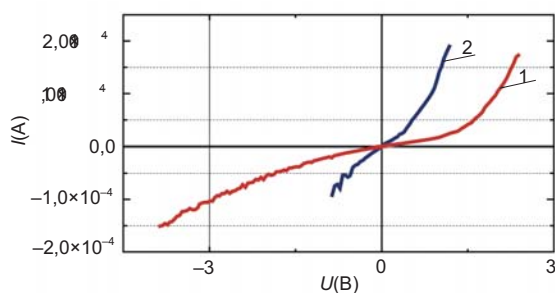


Рис. 3. Темнова (1) і світлова (2) ВАХ гетероструктури n-InSe-графіт

На рис. 4 зображено прямі гілки вольт-амперних характеристик гетеропереходу у напівлогарифмічних координатах при різних температурах. В області прямих зміщень  $V > 3kT/e$  спостерігаються прямолінійні ділянки, що свідчать про експоненційну залежність струму від напруги.

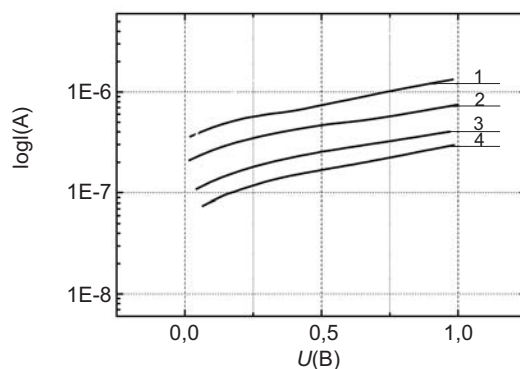


Рис. 4. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу у напівлогарифмічному масштабі: 1 — 295 °К, 2 — 275 °К, 3 — 258 °К, 4 — 251 °К

Постійний нахил залежностей  $\Delta \ln(I) / \Delta V$  при різних температурах можна розглядати як свідчення тунельної природи механізму струмопереносу. Прямолінійні ділянки ВАХ з однаковими нахилами починаються при малих зміщеннях. Тому єдиним фізично обґрунтованим механізмом струмопереносу, враховуючи вище сказане, можна вважати багатоступінчатий тунельно-рекомбінаційний процес.

Спектральні залежності квантової ефективності фотоструму досліджуваних гетеропереходів показані на рис. 5. Смуга фоточутливості гетеропереходу визначається поглинанням світла лише у n-InSe. Роль графіту, як і металу в діодах Шоткі, зводиться лише до формування потенціального бар'єру.

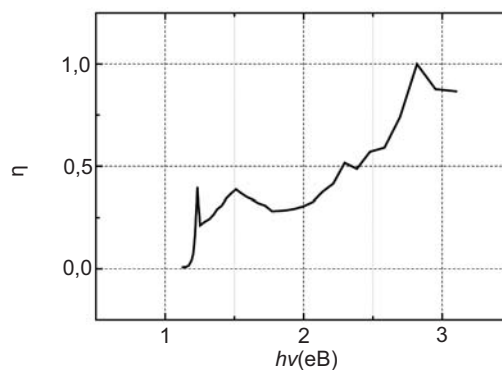


Рис. 5. Відносна квантова ефективність гетеропереходу n-InSe-графіт

Довгохвильовий край спектра різних гетеро-переходів в усіх випадках обумовлений поглинанням світла в *InSe*, ширина забороненої зони якого  $E_g$  при кімнатній температурі дорівнює 1,2 еВ. Дана спектральна залежність відповідає спектрам діодів Шоткі *Au-nInSe* і *Pb-nInSe*.

## ВИСНОВОК

В даній роботі вперше показана можливість створення гетеропереходів графіт-*n-InSe*. Ця структура є фоточутливою і її фоточутливість знаходиться в спектральному діапазоні 1,2–3,0(еВ). Встановлені механізми струмопереходження через структуру. Перевага даного роду гетеропереходів в дешевизні та простоті їх створення. Дана структура проявляє діодний характер, є фоточутливою, а її спектральна залежність відповідає спектральним характеристикам гетероструктур метал-*n-InSe*. Тому це викликає великий інтерес до створення даних структур і вивчення процесів, які в них відбуваються.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. — New Jersey: Noyes Publications, 1993.
2. Kurra N., Kularni G. U. Pencil-on-paper: electronic devices // Lab on a Chip. — 2013. — Vol. 13. — P. 2866–2873.
3. Wang Y., Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 1704–1707.
4. Zheng G., Hu L., Wu H., Xie X., Cui Y. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing methods // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 3368–3373.
5. Hasan K., Nur O., Willander M. Screen printed ZnO ultraviolet photoconductive sensor on pencil drawn circuitry over paper // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 211104.
6. Kurra N., Dutta D., Kularni G. U. Field effect transistors and RC filters from pencil-trace on paper // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 8367–8372.
7. Kang T. -K., Tunable piezoresistive sensor based on pencil-on-paper // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 104. — P. 073117.

8. Lin Ch. -W., Zhao Z., Kim J., Huang J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — P. 3812–3818.
9. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
10. Ковалюк З. Д. Слоистые полупроводники. / В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. — Киев.: «Наукова думка», 1982. — С. 14–18.

## LITERATURA

1. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. — New Jersey: Noyes Publications, 1993.
2. Kurra N., Kularni G. U. Pencil-on-paper: electronic devices // Lab on a Chip. — 2013. — Vol. 13. — P. 2866–2873.
3. Wang Y., Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 1704–1707.
4. Zheng G., Hu L., Wu H., Xie X., Cui Y. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing methods // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 3368–3373.
5. Hasan K., Nur O., Willander M. Screen printed ZnO ultraviolet photoconductive sensor on pencil drawn circuitry over paper // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 211104.
6. Kurra N., Dutta D., Kularni G. U. Field effect transistors and RC filters from pencil-trace on paper // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 8367–8372.
7. Kang T. -K., Tunable piezoresistive sensor based on pencil-on-paper // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 104. — P. 073117.
8. Lin Ch. -W., Zhao Z., Kim J., Huang J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — P. 3812–3818.
9. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
10. Kovalyuk Z. D. Sloistye poluprovodniki. / V kn.: Fizicheskie osnovy poluprovodnikovogo materialovedeniya. — Kiev.: «Naukova dumka», 1982. — P. 14–18.