

І.Г. Ткачук^{1,3}, І.Г. Орлецький², З.Д. Ковалюк¹, В.І. Іванов¹, А.В. Заслонкін¹,
Б.В. Кушнір¹

Гетеропереходи на основі напівпровідникових оксидів металів та селеніду індію

¹Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України, Чернівці, Україна,
chd.ipm@gmail.com

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, office@chnu.edu.ua

³Буковинський державний медичний університет, Чернівці, Україна, office@bsmu.edu.ua

Приведено результати порівняння фоточутливості гетеропереходів на основі шаруватого напівпровідника InSe та різних широкозонних оксидів (Mn₂O₃, CuFeO₂, Fe₂O₃), виготовлених методом спреї піролізу. Досліджено спектри фотовідгуку, опроміненого зі сторони плівок оксидів металів гетеропереходу в інтервалі енергій фотонів 1.2÷3 еВ. Встановлено виникнення фази In₂Se₃ між поверхнею кристалу InSe та плівками оксидів та її вплив на фоточутливість гетероструктур.

Ключові слова: селенід індію, гетероструктури, фотовідгук.

Подано до редакції 03.06.24; прийнято до друку 07.04.2025.

Вступ

В області сучасного приладобудування фотоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів та гетеропереходів на їх основі є не менш важливими ніж електричні. Здатність гетеропереходів перетворювати оптичне випромінювання на електричну енергію дозволяє виготовляти різні оптоелектронні прилади такі як фотоприймачі, фоторезистори, сонячні панелі та ін. Такі прилади мають широке поле використання – від мирної галузі з виробництва екологічно чистої енергії до відстеження запуску ракет. Тому і нашою метою є створення гетеропереходів не тільки з діодними параметрами, а й з фотоелектричними.

Шарувата структура напівпровідника InSe, де в межах шарів атоми зв'язані сильним ковалентним зв'язком, а взаємодія між шарами є слабкою ван-дер-ваальсовою, визначає анізотропію його фізичних властивостей. Через таку кристалічну будову InSe легко сколюється в паралельному до шарів напрямку. В результаті отримується дзеркальна поверхня, яка майже не містить обірваних зв'язків. Відповідно, на

такій поверхні відсутня адсорбція атомів сторонньої речовини, що робить InSe ідеальним кандидатом в якості базового матеріалу при виготовленні різних гетеропереходів. Ширина забороненої зони InSe $E_g \approx 1.2$ еВ знаходиться в діапазоні оптимальних значень для фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання [1,2]. Крім того, InSe – це матеріал з підвищеною радіаційною стійкістю [3]. Все це визначає перспективність InSe для виготовлення різних оптоелектронних пристроїв [4-6].

Вибір матеріалу фронтального шару гетеропереходу та технології його нанесення є важливими технологічними задачами. Потрібно забезпечити формування бездефектного інтерфейсу, а також максимальне поглинання випромінювання в базового матеріалу, тобто прозорість фронтального шару. Саме оптимальний вибір вихідних матеріалів і технології виготовлення, дозволяють створювати якісні, конкурентоспроможні гетероструктури з необхідними електричними та фотоелектричними параметрами. Прозорі провідні оксиди – перспективні матеріали для фронтального шару гетеропереходів. Вони мають високу електропровідність і низьке

оптичне поглинання видимого світла. Їх тонкі плівки широко використовуються в різних пристроях, таких як плоскі дисплеї, сенсорні панелі та сонячні батареї.

В даній роботі приводиться порівняння спектрів гетеропереходів на основі контакту InSe та напівпровідникових оксидів Mn_2O_3 , $CuFeO_2$ та Fe_2O_3 , виготовлених методом спреї-піролізу [7-10].

I. Методика експерименту

В якості базового матеріалу гетеропереходів використовувався монокристалічний n-InSe та p-InSe, вирощений методом Бріджмена. Зі злитка кристала InSe вздовж площини спайності сколювалися плоскопаралельні пластини, які мали досконалі дзеркальні поверхні. Сколювання проводилося на повітрі. Потім з пластин за допомогою леза вирізалися прямокутні підкладки з довжиною сторін ≤ 5 mm. Вихідний InSe має n-тип провідності. Для забезпечення р-типу проводилося легування кадмієм (0.1 wt. %). Концентрація (n) та рухливість (μ) носіїв заряду у перпендикулярному напрямку відносно осі симетрії с визначалась на основі холлівських досліджень при кімнатній температурі: для зразків р-типу $p \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; для зразків n-типу $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n \approx 850 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Для виготовлення гетероструктур, на поверхню підкладки InSe методом спреї-піролізу наносився тонкий шар різних напівпровідникових широкозонних оксидів. Дана технологія є простотою, дешевою та не потребує складного технологічного обладнання. Спреї-піроліз відбувався за умов атмосферного тиску, в якості газу-носія використовувалось звичайне повітря. Перед напilenням, поверхня підкладки знежирювалась хімічним методом. Далі на нагріту підкладку InSe розпилювався водний розчин відповідного складу. Температура підкладки складала $620 \div 700$ K в залежності від вирощуваного оксиду. В результаті піролізу на поверхні утворюється тонка плівка оксиду і формується гетероперехід. Контакти виготовлялися за допомогою струмопровідної пасти яка містила дрібнодисперсні частинки срібла. Спектральна фоточутливість гетеропереходів досліджувалася за умов кімнатної температури із використанням монохроматора МДР-3. Товщина вирощених спреї-піролізом плівок вимірювалася багатоприменевим мікроінтерферометром МІІІ-4.

Нами було виготовлено наступні гетероструктури на основі контакту InSe та напівпровідникового оксиду: n- Mn_2O_3 /p-InSe, n- Mn_2O_3 /n-InSe, p- $CuFeO_2$ /n-InSe та n- Fe_2O_3 /p-InSe. Всі вони виготовлялись за

однаковим технологічним алгоритмом, змінювався лише хімічний склад водного розчину, що використовувався для генерації аерозолі над поверхнею підкладок: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ для n- Mn_2O_3 /p-InSe та n- Mn_2O_3 /p-InSe [7,8]; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ і $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ для p- $CuFeO_2$ /n-InSe [9]; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ для n- Fe_2O_3 /p-InSe [10]. В табл. 1 приведена товщина одержаних плівок, контактна різниця потенціалів гетеропереходу та ширина забороненої зони (E_g) оксиду. Основним механізмом переносу заряду в даних гетеропереходах є тунелювання.

II. Результати і обговорення

На рис. 1 приведено спектри фотовідгуку гетеропереходів. Освітлення проводилося зі сторони оксидів. Фронтальний шар є прозорим в області максимальної фоточутливості InSe, що дозволяє ефективно експлуатувати оптичні властивості останнього. Бачимо, що гетеропереходи є фоточутливими в інтервалі енергій фотонів $1.2 \div 3$ eV. Довгохвильовий край фоточутливості при $h\nu \approx 1.2$ eV обумовлений краєм фундаментального поглинання в InSe. За рахунок полікристалічності плівки тонкого фронтально шару, край власного поглинання в деяких зразках може бути розмитий порівняно з монокристалічними матеріалами (див. криві для n- Mn_2O_3 /n-InSe та n- Fe_2O_3 /p-InSe). При енергіях менших від E_g оксиду, частина випромінювання поглинається на границях зерен. Відповідно кількість фотонів, що входять InSe зменшується.

Як видно із представлених спектрів, на їхньому довгохвильовому краю спостерігається піки різної інтенсивності в залежності від типу гетеропереходу. Він пов'язаний з утворенням екситонів. Факт спостереження екситонів при кімнатній температурі вказує на високу досконалість кристалів InSe.

Зазвичай, фоточутливість гетероструктур обмежена з одного боку шириною забороненої зони базового матеріалу, де відбувається основне поглинання випромінювання, а з іншого боку – шириною забороненої зони фронтального шару. Саме таку поведінку демонструють гетероструктури n- Mn_2O_3 /p-InSe та n- Fe_2O_3 /p-InSe (рис. 1б). Гетероструктури p- $CuFeO_2$ /n-InSe та n- Mn_2O_3 /n-InSe мають дещо іншу поведінку (рис. 1а). У випадку гетероструктур p- $CuFeO_2$ /n-InSe це пояснюється утворенням плівки In_2Se_3 , про що ми поговоримо нижче, а ізотипні гетероструктури n- Mn_2O_3 /n-InSe є менш чутливими до втрат, які визначаються

Таблиця 1.

Параметри гетеропереходів

	товщина фронтального шару, мкм	товщина InSe, мм	ϕ , eV	E_g оксиду, eV
n- Mn_2O_3 /n-InSe	0.5	1	1.4	2.12
n- Mn_2O_3 /p-InSe	0.5	1	1.1	2.12
p- $CuFeO_2$ /n-InSe	0.3	1.2	1.02	2.6
n- Fe_2O_3 /p-InSe	0.3	0.5	0.74	2.1

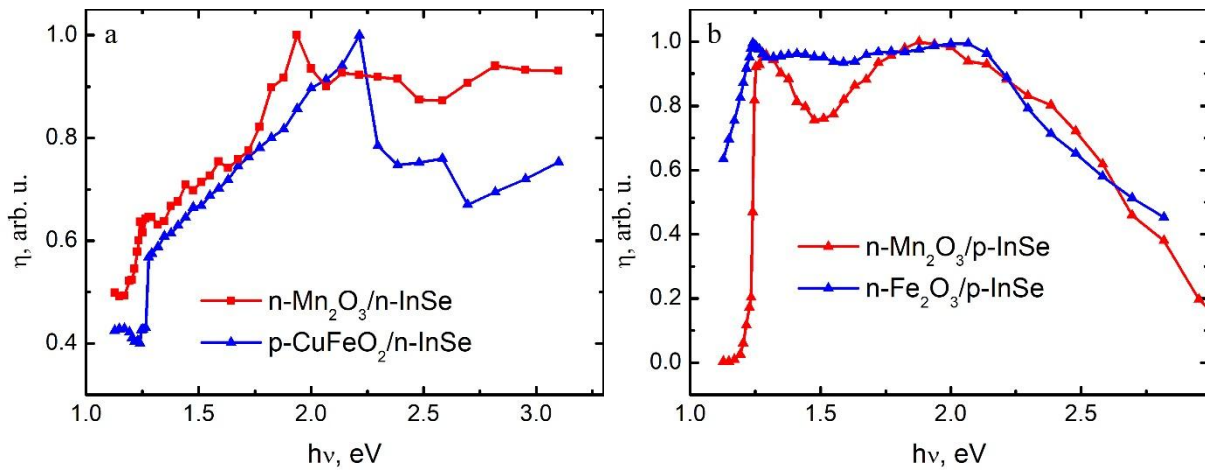


Рис. 1. Спектри фотовідгуку: а – n-InSe; б – p-InSe.

поглинанням світла у фронтальному шарі.

Особливістю виготовлення наших гетероструктур є можливість утворення сторонніх фаз на поверхні InSe в процесі виготовлення зразків. Відомо, що при нагріванні InSe на повітрі до температур 573÷773 K формуються фази In₂Se₃ та In₂(SeO₄)₃, а при вищих температурах – In₂O₃ [11,12]. Ширина забороненої зони плівок α -In₂Se₃ залежить від її товщини: E_g зростає зі зменшенням товщини та може досягати 2.8 eV для 3.1 нм [13]. Утворення таких фаз є неконтрольованим процесом. Нами було встановлено утворення тонкої плівки In₂Se₃ між InSe та оксидом в процесі виготовлення гетероструктур p-CuFeO₂/n-InSe [9] та n-Fe₂O₃/p-InSe [10]. Ці фази можуть викликають зміни в спектрах фоточутливості. Яка саме частина поверхні InSe змінюється невідомо, це потребує додаткових досліджень. Але очевидно, що коли такі зміни торкаються якогось критичного відсотку площі поверхні InSe, це відображається на спектрах фоточутливості у вигляді появи додаткових максимумів (2.3 eV для p-CuFeO₂/n-InSe) або зміні вигляду кривих фотовідгуку за рахунок перерозподілу поглинутих фотонів між InSe та In₂Se₃. Таким чином, аналіз спектрів може бути підтвердженням фазових перетворень InSe.

Висновки

Проаналізовано фоточутливість гетероструктур

на основі шаруватого напівпровідника InSe та широкозонних оксидів різного типу: Mn₂O₃, CuFeO₂, Fe₂O₃. Гетероструктури виготовлялись методом спреї-піролізу. Дані гетероструктури ефективно перетворюють світло в електричний струм в інтервалі енергій фотонів 1.2÷3 eV. Показано, що основне поглинання світла відбувається в InSe, оскільки оксиди є прозорі в інтервалі його максимальної фоточутливості. На кривих фотовідгуку видно піки, що відповідають екситонному поглинанню. Те, що вони спостерігаються при кімнатній температурі, підтверджує досконалість кристалів InSe.

За рахунок нагріву InSe в процесі виготовлення гетероструктур на його поверхні може утворюватися тонка плівка In₂Se₃, яка впливає на спектри фотовідгуку.

Ткачук І.Г. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Орлецький І.Г. – доцент;

Ковалюк З.Д. – професор, доктор фізико-математичних наук;

Іванов В.І. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Заслонкін А.В. – молодший науковий співробітник;

Кушнір Б.В. – молодший науковий співробітник.

- [1] M. Teena, A.G. Kunjomana, K. Ramesh, R. Venkatesh, N. Naresh, *Architecture of monophase InSe thin film structures for solar cell applications*, Sol. Energy Mater. Sol., 166, 190 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.027>.
- [2] J. Martínez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdés, A. Chevy, *Electrical and photovoltaic properties of indium-tin-oxide/p-InSe/Au solar cells*, J. Appl. Phys., 62, 1477 (1987); <https://doi.org/10.1063/1.339627>.
- [3] I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk, *Two-band conduction in electron-irradiated n-InSe single crystals*, Phys. St. Sol. (b), 252(2), 346 (2015); <https://doi.org/10.1002/pssb.201451146>.
- [4] W. Luo, Y. Cao, P. Hu, K. Cai, Q. Feng, F. Yan, T. Yan, X. Zhang, K. Wang, *Gate tuning of high-performance InSe-based photodetectors using graphene electrodes*, Adv. Opt. Mater., 3(10), 1418 (2015); <https://doi.org/10.1002/adom.201500190>.
- [5] X. Sun, J. He, B. Shi, B. Zhang, R. Wang, *Alpha-phase indium selenide saturable absorber for a femtosecond all-solid-state laser*, Opt. Lett., 44, 699 (2019); <https://doi.org/10.1364/OL.44.000699>.

- [6] Y. Pan, Q. Zhao, F. Gao, M. Dai, W. Gao, T. Zheng, S. Su, J. Li, H. Chen, *Strong in-plane optical and electrical anisotropies of multilayered γ -InSe for high-responsivity polarization-sensitive photodetectors*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14(18), 21383 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04204>.
- [7] I.G. Tkachuk, I.G. Orletskii, V.I. Ivanov, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonkin, V.V. Netyaga, *Photoelectric properties of the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{n-InSe}$ heterojunction*, J. Nano- Electron. Phys., 15(2), 02022 (2023); [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(2\).02022](https://doi.org/10.21272/jnep.15(2).02022).
- [8] I.G. Orletskii, I.G. Tkachuk, V.I. Ivanov, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonkin, *Electrical properties and photosensitivity of $\text{n-Mn}_2\text{O}_3/\text{p-InSe}$ heterojunctions produced by the spray pyrolysis method*, J. Nano- Electron. Phys., 15(5), 05025 (2023); [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(5\).05004](https://doi.org/10.21272/jnep.15(5).05004).
- [9] I.G. Tkachuk, I.G. Orletskii, V.I. Ivanov, A.V. Zaslonkin, Z.D. Kovalyuk, *Photosensitive $\text{CuFeO}_2/\text{n-InSe}$ heterojunctions*, J. Nano- Electron. Phys., 14(4), 04016 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(4\).04016](https://doi.org/10.21272/jnep.14(4).04016).
- [10] I.G. Orletskii, I.G. Tkachuk, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, A.V. Zaslonkin, *$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{p-InSe}$ heterostructures produced by spray pyrolysis method*, J. Nano- Electron. Phys., 16(2), 02007 (2024); [https://doi.org/10.21272/jnep.16\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.16(2).02007).
- [11] O.A. Balitskii, K.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, J.M. Stakhira, *Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal*, Mater. Sci. Eng., 56(1), 5 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00213-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00213-X).
- [12] V.P. Savchyn, V.B. Kytsai, *Photoelectric properties of heterostructures based on thermo-oxidated GaSe and InSe crystals*, Thin Solid Films, 361–362, 123 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00796-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00796-8).
- [13] J. Quereda, R. Biele, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, R. D'Agosta, A. Castellanos-Gomez, *Strong Quantum Confinement Effect in the Optical Properties of Ultrathin α - In_2Se_3* , Adv. Opt. Mat. 4(12), 1939 (2016); <https://doi.org/10.1002/adom.201600365>.

I.G. Tkachuk^{1,3}, I.G. Orletskii², Z.D. Kovalyuk¹, V.I. Ivanov¹, A.V. Zaslonkin¹,
B.V. Kusnir¹

Photoelectric properties of heterojunctions based on semiconducting metal oxides and indium selenide

¹Institute for Problems of Materials Science, Chernivtsi Branch, Chernivtsi, Ukraine, chd.ipm@gmail.com

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, office@chnu.edu.ua

³Bukovinian State Medical University, Chernivtsi, Ukraine, office@bsmu.edu.ua

The results of a comparison of the photosensitivity of heterojunctions based on InSe layered semiconductor and various wide band gap oxides (Mn_2O_3 , CuFeO_2 , Fe_2O_3) produced by the spray pyrolysis method are given. The photoresponse of the heterojunction irradiated from the side of metal oxides was studied in the photon energy range of 1.2–3 eV. The possibility of the formation of In_2Se_3 phase between of InSe and oxides and its effect on the photosensitivity of the heterostructures have been considered.

Keywords: indium selenide, heterostructure, photoresponse.