

Міністерство освіти і науки України  
Чернівецький національний університет  
імені Юрія Федьковича

Навчально-науковий інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

**Електричні властивості фоточутливих  
гетеропереходів  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$ ,  
виготовлених методом спреї-піролізу**

Дипломна робота

Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)

Виконав:

студент 4 курсу, групи 433  
спеціальності 141–“Електроенергетика,  
електротехніка та електромеханіка  
(назва спеціальності)

Матвейчук Антон Антонович

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Керівник доц. кафедри електроніки та  
енергетики Орлецький Іван Григорович  
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № \_\_\_\_

від „\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2023 р.

зав. кафедри \_\_\_\_\_ проф. Майструк Е.В.

Чернівці – 2023

## Анотація

Досліджені умови нанесення методом спреї-піролізу при температурі 350 °С тонких напівпровідникових плівок  $Mn_2O_3$  на підкладки з кристалічного шаруватого напівпровідника  $p$ -InSe для створення анізотипних фоточутливих гетероперехолів  $n$ - $Mn_2O_3/p$ -InSe. За температурною залежністю як прямих, так і зворотних вольт-амперних характеристик встановлена динаміка зміни з температурою енергетичних параметрів гетеропереходу, а також механізми протікання струмів крізь гетероперехід. Описано спосіб оцінки параметрів енергетичного бар'єру гетеропереходів при високому опорі базового напівпровідника. Побудована енергетична діаграма гетеропереходу, яка задовільно описує експериментальні електричні процеси. Проаналізована спектральна фоточутливість гетеропереходу.

Дипломна робота містить 48 сторінок, 25 рисунків, 20 бібліографічних найменувань.

## ЗМІСТ

Вступ.....	4
<b>Розділ I. Аналіз фізичних властивостей гетеропереходів на основі селеніду індію .....</b>	<b>5</b>
1.1. Методи створення гетеропереходів на основі InSe .....	5
1.2. Вольт-амперні характеристики гетеропереходів на основі селеніду індію .....	7
1.3. Спектральна фоточутливість гетеропереходів на основі селеніду індію .....	16
1.4. Енергетична діаграма гетеропереходів на основі InSe .....	19
<b>Розділ II. Експериментальні результати і їх обговорення</b>	
2.1. Оптичні властивості тонких плівок $Mn_2O_3$ , виготовлених методом спреї-піролізу.....	26
2.2. Методика виготовлення гетеропереходу $n-Mn_2O_3/p-InSe$ .....	28
2.3. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу $n-Mn_2O_3/p-InSe$ .....	30
2.4. Енергетична діаграма гетеропереходу $n-Mn_2O_3/p-InSe$ .....	34
2.5. Зворотні струми гетеропереходу $n-Mn_2O_3/p-InSe$ .....	36
2.6. Фотоелектричні властивості гетеропереходу $n-Mn_2O_3/p-InSe$ .....	37
<b>Висновки.....</b>	<b>40</b>
<b>Список літератури.....</b>	<b>41</b>
<b>Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях .....</b>	<b>44</b>

## Вступ

Значення ширини забороненої зони  $E_g = 1.2$  eV моноселеніду індію InSe робить привабливим даний матеріал для створення фотоприймачів видимої області спектру і фотоперетворювачів сонячної енергії. Кристали InSe характеризуються структурою на основі шарів, які пов'язані Ван-дер-Ваальсівським зв'язком. Виготовлення підкладок InSe для створення гетеропереходів відбувається відшаруванням матеріалу від злитку та позбавляє операцій механічної і хімічної обробки поверхні пластин з метою їх очищення. Селенід індію використовується для створення діодних та фоточутливих структур на основі бар'єру Шотткі [1], p-n-переходів [2,3] і гетеропереходів [4-8].

Серед різноматітних кристалічних модифікацій оксиду марганцю  $Mn_2O_3$  [9] кубічна фаза  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (біксбіт) відноситься до найстабільніших.  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  використовується у хімічній аналітиці, пристроях для перетворення та зберігання енергії [10]. Даний матеріал є нетоксичним та економічно вигідним. Як напівпровідник оксид марганцю використовуються гетеропереходів із g- $C_3N_4$  [11],  $CuO_x$  [12],  $Fe_2O_3/Mn_2O_3$  [13], n- $Mn_2O_3/n$ -CdZnTe [14]. Тонкі плівки  $Mn_2O_3$  із забороненою зоною  $E_g \approx 2.01 - 2.4$  eV. [15,16] перспективні як фронтальний матеріал для гетеропереходів. Плівки  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  виготовляють методом спреї-піролізу [16,17], електроосадженням [18], золь-гель методом [19] та ін. Метод спреї-піролізу характеризується простою апаратною реалізацією та мобільністю корегування режимів при виготовленні плівок  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  із заданими фізичними властивостями. Враховуючи успішне застосування методу для створення гетеропереходів на основі селеніду індію [7,8,20] та гетероструктур з використанням оксиду марганцю [14], метою дослідження було виготовлення і дослідження фотоелектричних властивостей гетеропереходів n- $Mn_2O_3/p$ -InSe.

У даній роботі аналізуються результати із досліджень електричних властивостей та спектральної характеристики квантової ефективності

гетеропереходів  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$ , які виготовлялися методом спреї-піролізу водного розчину солі хлориду марганцю на підкладках  $p\text{-InSe}$ .

## **Розділ 1. Аналіз фізичних властивостей гетеропереходів на основі селеніду індію**

### **1.1. Методи створення гетеропереходів на основі InSe**

За допомогою методу Бріджмена було вирощено моноселенід індію  $p$ -типу, який використовували для виготовлення структур  $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$ . Для отримання діркової провідності кристали легували домішкою кадмію в кількості 0,1 % за масою. З холловських вимірювань було визначено концентрацію дірок та їхню рухливість перпендикулярно до осі симетрії  $C$  в InSe при температурі 295 K, які становили відповідно  $p \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  і  $\mu_{pH} \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Універсальна вакуумна установка Leybold-Heraeus L560 була використана для осадження плівок TiN на свіжосколоту поверхню монокристалічного InSe розміром (5 мм  $\times$  5 мм  $\times$  1 мм). Для цього використовувалося реактивно-магнетронне розпилення мішені чистого титану в атмосфері суміші аргону та азоту.

Кристалічні моноселеніди індію були розміщені над магнетроном, а їхній тримач обертався для забезпечення однорідності плівок за товщиною. Перед початком процесу напилення вакуумна камера була відкачена до залишкового тиску  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Для створення необхідної газової суміші аргону та азоту під час процесу напилення використовувалися два окремих джерела. З метою видалення неконтрольованих домішок з поверхні мішені-підкладки проводилося короткочасне травлення шляхом бомбардування іонами аргону.

Під час проведення процесу напилення вакуумної камери, було встановлено парціальні тиски аргону та азоту, що становили відповідно 0.35 Па та 0.7 Па. Магнетрон був налаштований на потужність 120 Вт. Напилення тривало близько 15 хвилин за температури підкладок, яка становила близько

573 К. Під час напилення TiN на ситалові підкладки, одночасно визначали їх електричні параметри. В результаті було отримано плівки з n-типом провідності та концентрацією електронів  $n = 2.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Для створення фронтального електричного контакту до тонкої плівки TiN використовували метод термічного напилення індію за температури підкладки 373 К. Тиловий омичний контакт було створено за допомогою евтектичного сплаву Ga-Sn..

Для створення структур n-FeS<sub>2</sub>/p-InSe використовували кристали селеніду індію, які були вирощені методом Бріджмена та мали р-тип провідності. Для отримання діркової електропровідності було використано домішку кадмію у кількості 0.1% за масою. Після проведення експерименту з використанням ефекту Холла, вдалося визначити концентрацію носіїв заряду та їхню рухомість, які перпендикулярні до осі симетрії C в кристалі селеніду індію з температурою 295 К. У результаті було встановлено, що концентрація позитивних носіїв заряду склала  $p \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  а їхня рухомість була близько  $\mu_{pH} \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Підкладки з матеріалу p-InSe були покриті плівками FeS<sub>2</sub> товщиною близько 0.5 мкм методом низькотемпературного спреї-піролізу. Для отримання сульфідів були використані 0.1 М водні розчини солей FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O та (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS при цьому компонент було використано з підвищеним вмістом (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS. Для того, щоб уникнути значного впливу високих температур на підкладки з матеріалу p-InSe, було застосовано метод низькотемпературного піролізу з температурою TS = 280 °C, Ця температура знаходиться в межах мінімальних температур (~ 250 - 300 °C), які необхідні для отримання високоякісних плівок FeS<sub>2</sub> методом спреї-піролізу. Після отримання плівок піриту в режимі низькотемпературного піролізу при температурі TS = 280 °C, вони проявили питому електропровідність  $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  що вказує на їхню n-типову провідність при температурі T = 295 К. Ступінь насиченості носіїв заряду у плівках n-FeS<sub>2</sub>, котра враховує холівську рухливість  $\mu_H = 0.34 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [19], становила  $n = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Для створення структур  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  використовували кристали селеніду індію  $p$ -типу провідності, які були вирощені методом Бріджмена. Для отримання діркової електропровідності було введено домішку Cd (0.1 % за масою). За результатами дослідження ефекту Холла було встановлено, що концентрація носіїв заряду становила  $p \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  а їхня рухливість перпендикулярно до осі симетрії  $C$  в InSe в діапазоні температури 295 K дорівнювала приблизно  $\mu_{pH} \approx 50 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

Для створення гетероструктур  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  використовували метод спреї-піролізу, при якому на поверхню підкладок  $p\text{-InSe}$  нагрітих до температури  $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , наносили плівки  $\text{SnS}_2$  товщиною  $\sim 0.3 - 0.4 \text{ }\mu\text{m}$ . Для цього використовували 0.1 M водні розчини солей солей tin(IV) chloride pentahydrate  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і thiourea  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  при атмосферному тиску. Під час піролізу утворюється бінарна сполука дисульфиду олова  $\text{SnS}_2$ , яка має  $n$ -тип електропровідність зі значенням  $\sigma$  близько  $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-1} \text{ }\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  та шириною забороненої зони  $E_g = 2.4 \text{ eV}$  [3]. У зв'язку з невисокою рухливістю електронів в полікристалічних плівках, яка становить  $\mu = 2.43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [6] концентрація вільних носіїв заряду у плівках  $\text{SnS}_2$  становить  $n \approx 2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

## 1.2. Вольт-амперні характеристики гетеропереходів на основі селеніду індію

Вимірювання ВАХ  $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$  за допомогою прямих та зворотних напруг показали, що отримані анізотипні гетеропереходи мають властивості випрямлення. Якщо область просторового заряду розташована в площині шарів кристалів InSe тоді струм протікає в напрямку, перпендикулярному до цих площин. Проведені вимірювання вольт-амперних характеристик  $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$  показали, що структури мають значну анізотропію провідності вздовж та в поперечному напрямку шарів. Це призводить до великого послідовного опору  $R_s$ , який необхідно враховувати при аналізі електричних характеристик гетеропереходу. Значення  $R_s$  було визначено з лінійних ділянок

прямих гілок ВАХ та становило  $3.7 \cdot 10^3$  Ом, що практично не залежало від температури. Таким чином, ВАХ за прямого зсуву можна описати з використанням виразу:

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{AkT}\right) \quad I(U) = I_s \exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{AkT}\right), \quad (1.1)$$

На рис. 1.1 зображено ВАХ, побудовані на основі виразу (1.1), де  $V$  - напруга від зовнішнього джерела живлення, а  $IR_s$  - падіння напруги на послідовному опорі структури. Шляхом дослідження лінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю напруг, було визначено значення висоти потенційного бар'єра  $e\phi_k$ . Варто зазначити, що експериментально встановлене значення  $e\phi_k = 1.57$  eВ, що перевищує її розрахункове значення  $e\phi_k = 0.55$  eВ, з урахуванням розриву зон провідності ( $\Delta E_c + e\phi_k = 0.86$  eВ) за температури  $T=295$ К. Ця неузгодженість може бути зумовлена.

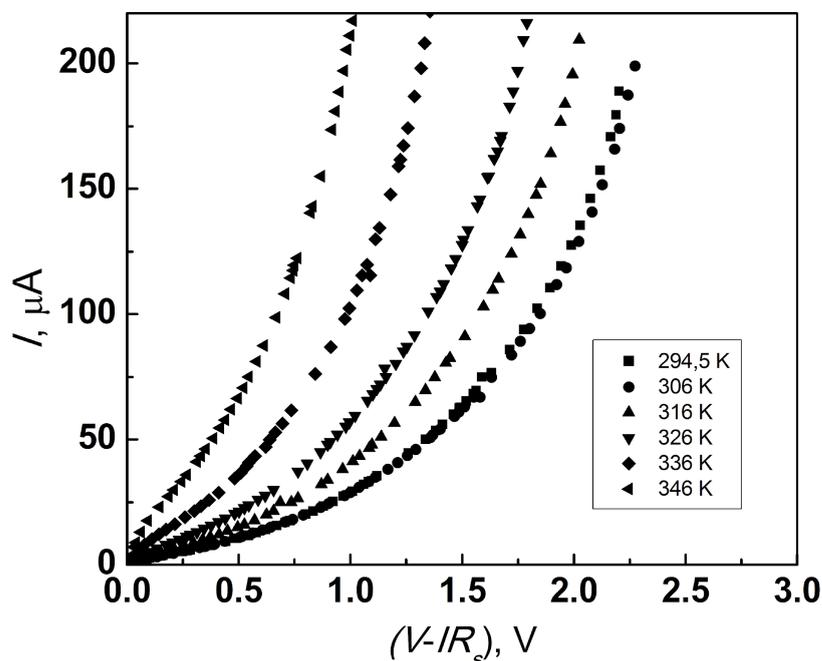


Рис.1.1. Прямі гілки ВАХ структури  $n$ -TiN/ $p$ -InSe за різних температур, побудовані з урахуванням послідовного опору.

У результаті аналізу прямих гілок ВАХ структур  $n$ -TiN/ $p$ -InSe у півлогарифмічному масштабі, було виявлено, що залежність  $\ln I = f(V)$  в

діапазоні напруг ( $0.2 < V < 1.5$  В) можна назвати прямолінійними ділянками, що інформує про експонентну залежність струму від напруги (рис 1.2)

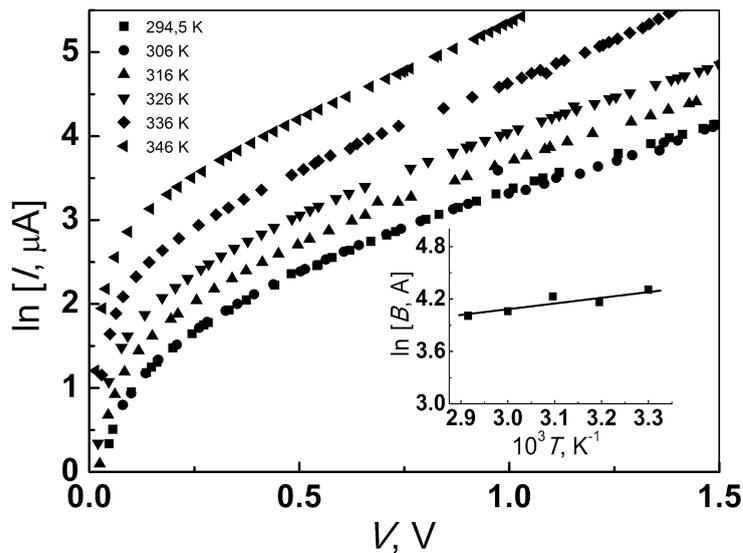


Рис.1.2. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу  $n$ -TiN/ $p$ -InSe, побудовані в півлогарифмічному масштабі за різних температур.

Експериментальні залежності  $\ln I = f(V)$ , мають малі нахили, їх слабка залежність від температури та невеликих зовнішніх зсувів свідчать про те, що тунелювання через рекомбінаційні центри на межі  $\text{In}_2\text{Se}_3/p$ -InSe. є основним механізмом струму в досліджуваних структурах на всій ділянці напруг існування бар'єра. У такому випадку, прямі гілки ВАХ можна описати виразом:

$$I(V) = B \exp[-\alpha(\phi_k - V)], \quad (1.2)$$

де  $B$  – коефіцієнт який майже не залежить від напруги та температури,  $\alpha$  – величина яка залежить від ефективної маси електронів в забороненій зоні діелектричної проникності, рівноважній концентрації носія заряду і форми бар'єру. Коефіцієнт  $\alpha$ , визначений з прямолінійних ділянок ВАХ, при  $T = 295$  К та рівний  $2.0 \text{ В}^{-1}$ . Розрахункове значення коефіцієнта  $B$  отримуємо з наступного виразу:

$$\ln B = \ln I_0 + \alpha \phi_k, \quad (1.3)$$

де  $\ln I_0$  визначається шляхом дослідження прямолінійних ділянок ВАХ до перетину по вісі струмів. Вставлення на рис.1.2. вказує на слабку залежність коефіцієнта  $B$  від температури.

Якщо проходження струму залежить від тунелювання, коли зворотна напруга застосовується до різкого гетеропереходу, то залежність між струмом та напругою описується виразом  $I(V)$ :

$$I = a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_k - eV}}\right) \quad I = a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0 - eU}}\right) \quad (1.4)$$

де  $a_0$  – параметр, який визначається вірогідністю заповнення енергетичних рівнів, з яких вже виконується тунелювання,  $b_0$  – параметр, що визначає швидкість зміни напруги та струму. Згідно з виразом (7) залежність  $I(V)$  в координатах  $\ln I_{rev} = f(\varphi_k - eV)^{-1/2}$  У результатах експерименту в області зворотних напружень прямі лінії повинні бути відображені.  $V > 0.5$  В (рис.1.3).

Для визначення параметра  $a_0$  необхідно продовжити прямолінійні ділянки зворотних ВАХ до перетину з віссю ординат і виміряти відстань між цим перетином і осі ординат. Ця відстань і буде відповідати значенню параметра  $a_0$ . Зазначено, що його величина практично не залежить від температури. У даному випадку можна скористатися графіком на рис.1.3, де відображено зворотну ВАХ. Продовживши прямолінійну ділянку до перетину з віссю ординат, можна виміряти відстань і отримати значення параметра  $a_0$ .

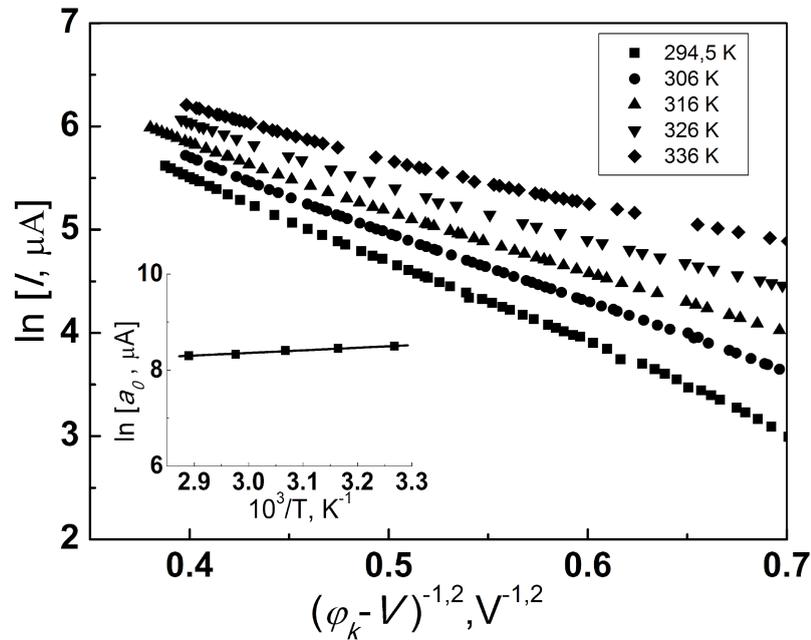


Рис.1.3. Зворотні гілки ВАХ структури  $n\text{-TiN}/p\text{-InSe}$ , побудовані в координатах

$$\ln I_{rev} = f(\varphi_k - eV)^{-1/2} \text{ при різних температурах}$$

Дана інформація свідчить про те, що стійкість зворотного струму забезпечується тим, що кількість електронів з яких виконується тунелювання, на енергетичних рівнях, залишається незмінною в температурному діапазоні вимірювань. Енергетичні рівні Cd, розташовані на глибині  $0.58 \div 0.6$  eV від дна зони провідності в міжшаровому просторі  $p\text{-InSe}$ , відповідають цим умовам. З урахуванням енергетичної діаграми структури можна зробити висновок, що зворотний струм у даному випадку виникає в результаті тунелювання електронів з енергетичних рівнів Cd в міжшаровому просторі InSe через тунельно-тонкий шар  $\text{In}_2\text{Se}_3$  до нітриду титану.

У дослідженні гетеропереходів  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  за допомогою прямих і зворотних напруг у температурному діапазоні  $T = 251 - 334$  K встановлено, що ці структури мають властивості випрямляючого діода. При цьому, коли напрямок струму в гетероструктурах  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  перпендикулярний до площини шарів кристала базової області  $p\text{-InSe}$  спостерігається значний послідовний опір  $R_s$ . У дослідженні гетеропереходів  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  встановлено, що величина послідовного опору  $R_s$  є залежною від геометричних розмірів підкладки  $p\text{-InSe}$ . Якщо площа гетеропереходу зменшується за значної товщини базової області ( $\sim 2$  мм) то  $R_s$  може досягати

значення близько до  $R_s \sim 10^5$  Ом. Для визначення  $R_s$  в досліджуваних гетероструктурах використовувався котангенс кута нахилу до осі напруг  $\alpha$  - прямолінійних ділянок, прямих гілок ВАХ при зміщеннях  $V > 3$ В ( $R_s = \text{ctg}\alpha = \Delta V/\Delta I$ ). Відбувається аналізування процесів на гетеропереходах, які створені на матеріалах із питомим опором, за умови врахування напруги  $V_0$ , яка прикладається безпосередньо до ОПЗ переходу без складової падіння напруги на послідовному опорі  $I \cdot R_s$ . У такому випадку, для ВАХ справедливий вираз, який дозволяє визначити:

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{AkT}\right), \quad (1.5)$$

$$I(U) = I_s \exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{AkT}\right)$$

де  $V$  – загальна прикладена до гетероструктури напруга,  $IR_s$  – падіння напруги на послідовному опорі структури,  $A$  – коефіцієнт неідеальності ВАХ. На рисунку 1.4 представлені ВАХ гетеропереходів  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  побудовані за допомогою виразу (1.5) в температурному діапазоні від  $T = 251 - 334$  К при прямому зсуві. При виключенні впливу послідовного опору, було можливо точно визначити величину енергетичного бар'єру  $q\phi_0^{exp}$  на гетеропереході  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  шляхом екстраполяції вертикальних ділянок прямолінійної ВАХ (за умови, що  $R_s \rightarrow 0$ ). На рисунку 1.4 (вставка) показана залежність  $q\phi_0^{exp} = f(T)$  від температури. Досліджено зміну висоти потенційного бар'єра з температурою в діапазоні  $T = 251 - 334$  К, що складає  $d(q\phi_0^{exp})/dT = -5.82 \cdot 10^{-3}$  эВ/К. З аналізу енергетичної діаграми (рис. 1) видно, що висота потенційного бар'єра  $q\phi_k$  залежить від температури і обчислюється за формулою:

$$q\phi_k(T) = E_{g2}(T) - kT \cdot \ln\left(\frac{N_C N_V}{n \cdot p}\right) + \Delta E_C \quad (1.6)$$

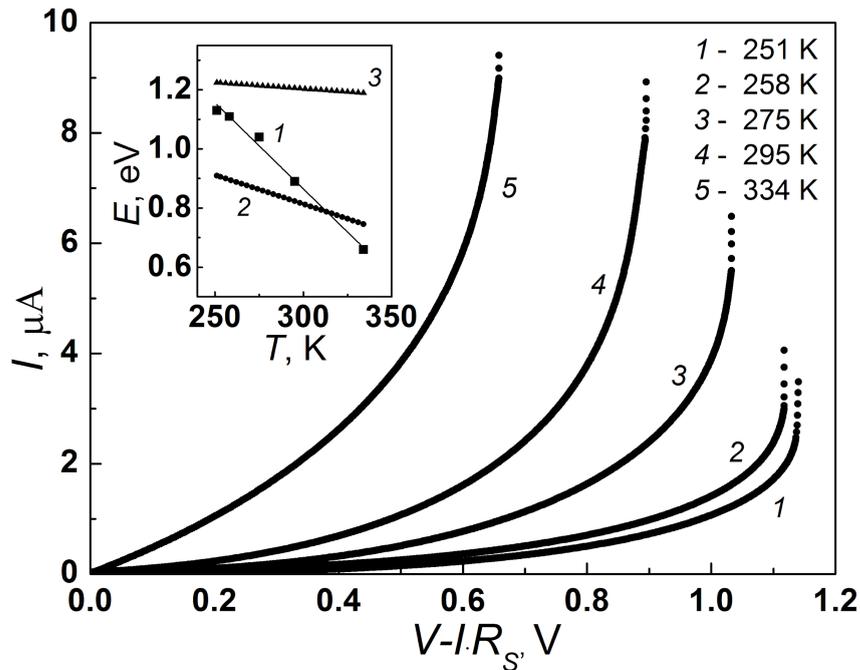


Рис1.4. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  за різних температур з урахуванням падіння напруги на послідовному опорі.

(Вставка - експериментальна (1) і розрахункова (2) залежності висоти потенційного бар'єра  $q\phi_0$  на гетеропереході від температури, (3) - температурна залежність ширини забороненої зони InSe)

Значення  $q\phi_0$ , яке відображає висоту потенційного бар'єра для електронів, є меншим за висоту бар'єра, що зумовлена різницею потенціалів  $q\phi_k$ , при величині розриву зон провідності  $\Delta E_C$ :

$$q\phi_0(T) = E_{g2}(T) - kT \cdot \ln\left(\frac{N_C N_V}{n \cdot p}\right) \quad (1.7)$$

За допомогою формули (1.7) та з урахуванням температурного коефіцієнта зміни ширини забороненої зони InSe  $dE_g/dT = -4.2 \cdot 10^{-4}$  еВ/К [31] в діапазоні температур  $T = 251 - 334$  К, а також залежності концентрації основних носіїв заряду та ефективної густини станів у дозволених зонах  $N_C(T)$  и  $N_V(T)$ , можна визначити, що швидкість зміни висоти бар'єра для електронів складає  $d(q\phi_0)/dT = -2.0 \cdot 10^{-3}$  еВ/К (рис.1.4, вставка).

Дослідження проводились для вивчення  $I$ - $V$ - характеристик в діапазоні напруг від  $-3 \text{ V} < V < 3 \text{ V}$  та при температурах від  $T = 243$  К до  $T = 333$  К. За результатами дослідження було встановлено, що гетероструктура

$n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  випрямляти струм (рис.1.5.). може випрямляти струм (див. рис. 1.5). При прямому зміщенні гетеропереходу, позитивний потенціал прикладається до базової області  $p\text{-InSe}$ , а при зворотному зміщенні - до плівки  $n\text{-SnS}_2$ .

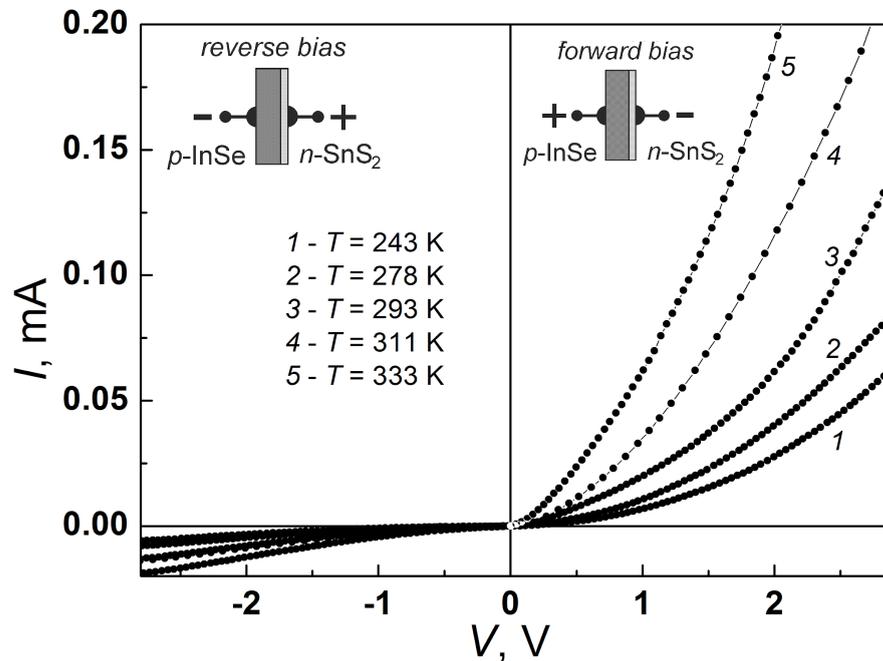


Рис.1.5.  $I$ - $V$ -характеристики гетероструктури  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  в температурному діапазоні від  $T=243$  К до  $T=333$  К

У гетероструктурі  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  струм у базовій області  $p\text{-InSe}$  протікає перпендикулярно до площини шарів кристалу, що призводить до виникнення значного послідовного опору  $R_s$ . При збільшенні прямої напруги на електричному переході, опір переходу зменшується, що призводить до збільшення зовнішньої напруги, яка прикладається до базової області  $p\text{-InSe}$ . Якщо зовнішня напруга досягає певного значення, то струм, що проходить через електричний перехід, обмежується високоомною базовою областю  $p\text{-InSe}$ . Це явище називається обмеженням струму областю просторового заряду (SCL – space charge limit). Залежність струму від зовнішньої напруги в області SCL описується квадратичним законом:

$$I_{SCL} = \frac{9\varepsilon_s\varepsilon_0V^2}{8L^3}, \quad (1.8)$$

де  $L$  – товщина space charge limit області,  $\varepsilon_s$  – діелектрична проникність напівпровідника.

У випадку, коли в структурі спостерігається space charge limit, згідно з формулою (1.8), I-V-характеристика при прямих зміщеннях буде лінійною з кутом нахилу  $tg\beta = m = 2$  координатах  $\ln I = f(\ln V)$ . В гетероструктурі  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  зазначене явище спостерігається за напруг  $V > 0.6$  V при температурі 243 K (рис. 1.6.).

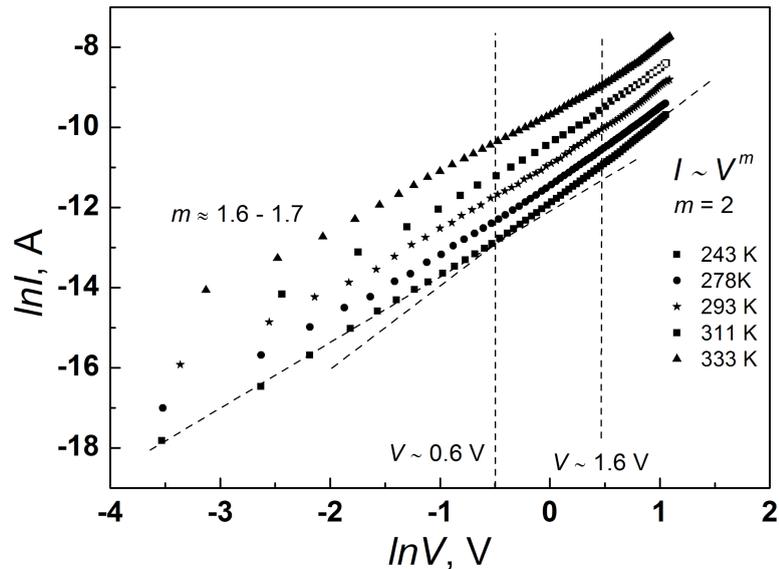


Рис.1.6. Space charge limit механізм утворення прямого струму гетероструктури  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  при напругах  $V > 0.6$  V ( $T = 243$  K) та при  $V > 1.6$  V ( $T = 333$  K)

Зі збільшенням температури опір базової області  $p\text{-InSe}$  зменшується. Щоб виникла достатня напруженість електричного поля space charge limit області, потрібна більш висока пряма напруга. При температурі 333 K на I-V-характеристик гетероструктури  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  при  $T = 333$  спостерігається space charge limit при значенні прямого зміщення  $V > 1.6$  V (Рис.1.6.). При менших значеннях прямого зміщення, де координати  $\ln I = f(\ln V)$  мають значення  $m = 1.6 - 1.7$ , механізми формування прямого струму визначаються енергетичним бар'єром на гетеропереході  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$ .

### 1.3. Спектральна фоточутливість гетеропереходів на основі селеніду індію

Характеристики матеріалів, що складають гетероструктуру  $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$ , проявляються на спектральній залежності відносної квантової ефективності фотоструму (рис. 1.7.).

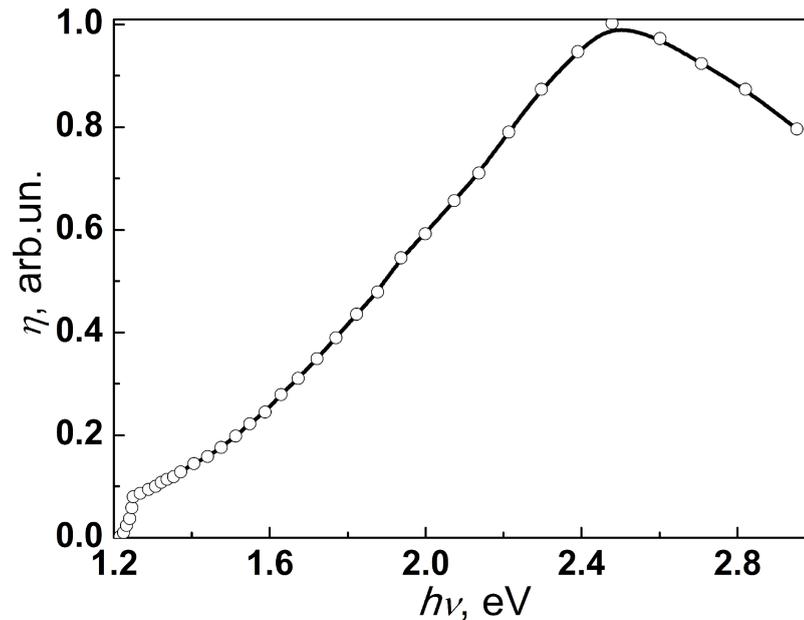


Рис.1.7. Спектральна залежність відносної квантової ефективності фотопотоку

Край довгих хвиль у спектрі фоточутливості, який відбувається при освітленні широкозонним TiN відповідає енергії 1.2 eV . Це пояснюється наявністю краю фундаментального поглинання в  $p\text{-InSe}$ . Фотострум, що виникає при генерації носіїв заряду в базовому матеріалі  $p\text{-InSe}$ , в результаті освітлення квантами з енергією від  $h\nu \approx 1.2$  eV до  $h\nu \approx 1.5$  eV, є невеликим через значну рекомбінацію в матеріалі, викликану рівнями домішок кадмію в забороненій зоні. У селеніді індію атоми кадмію створюють рівні з енергією іонізації  $E_a \approx 0.45$  eV, які здатні приймати електрони, тобто акцепторні рівні. Якщо атом кадмію проникає у міжшаровий простір кристала, то він створює донорні рівні з  $E_a \approx 0.58$  eV.

При опроміненні гетероструктури  $n\text{-TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3/p\text{-InSe}$  квантами світла з енергією від  $h\nu \approx 1.8$  еВ до  $h\nu \approx 2.8$  еВ, носії заряду формуються головним чином в шарі  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , оскільки в цьому шарі присутнє електричне поле.

При поділі електронів і дірок відбувається миттєве розділення їхніх шляхів, що дозволяє уникнути значного впливу рекомбінаційних процесів на зменшення фотоструму, як у випадку базової області  $p\text{-InSe}$ . На спектральній залежності відносної квантової ефективності фотоструму (див. рис. 1.7.), спостерігається пікове значення при  $h\nu \approx 2.5$  еВ.

Поблизу межі розділу  $\text{TiN}/\text{In}_2\text{Se}_3$  при енергіях квантів світла  $h\nu$  близько до 3 еВ спостерігається концентрація поглинання, тоді як при  $h\nu$  близько до 3.4 еВ переважна частина поглинання виконується у фронтальному шарі  $\text{TiN}$ . На залежності квантової ефективності фотоструму в області високих енергій спостерігається зниження фотоструму. Це зумовлено рекомбінацією на межі розділу  $\text{TiN}/$ , зокрема, на фронтальній поверхні  $\text{TiN}$ .

На рисунку 1.8. можна побачити спектральну залежність квантової ефективності фотоструму під час опромінення гетероструктури  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$ . Ця залежність охоплює інтервал енергій фотонів від 1,2 до 3,1 еВ, максимальне значення спостерігається при енергії фотонів 2,8 еВ.

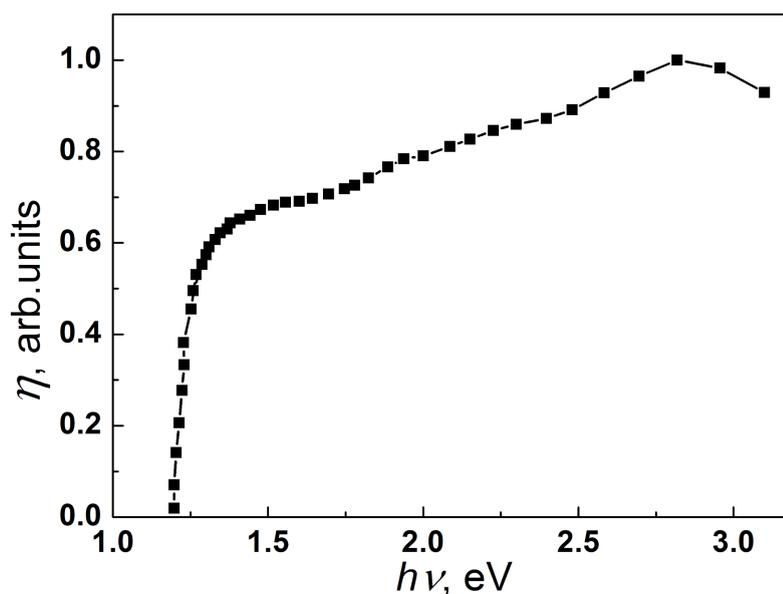


Рис.1.8. Спектральна залежність відносної квантової ефективності гетеро-переходу  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$

Край фоточутливості, що має довгохвильову довжину, відповідає енергії квантів 1.2 еВ. Цей край виникає з фундаментального поглинання в  $p$ -InSe. Плівка  $n$ -FeS<sub>2</sub> є напівпровідником з непрямим забороненою зоною ширини ( $E_g = 1.25$  еВ). Хоча вона поглинає випромінювання, енергія якого незначно перевищує ширину забороненої зони, коефіцієнт поглинання  $\alpha \sim 10^3$  см<sup>-1</sup> є досить малим. Коефіцієнт поглинання FeS<sub>2</sub> становить  $\alpha \approx 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> при енергії квантів  $h\nu = 1.5$  еВ, тому лише близько 60% випромінювання проходить через плівку товщиною 0.5 мікрметра до межі гетеропереходу  $n$ -FeS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe. Прямі оптичні переходи в FeS<sub>2</sub>, які мають високий коефіцієнт поглинання  $\alpha \sim 10^5$  см<sup>-1</sup> відбуваються при поглинанні квантів  $h\nu \sim 2.2$  еВ. Фотогенерація нерівноважних носіїв заряду в гетероструктурі  $n$ -FeS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe повністю зосереджена в плівці FeS<sub>2</sub> за енергії випромінювання близько 2.8 еВ, що співпадає з максимумом фоточутливості. Якщо матеріал опромінюється енергіями квантів  $h\nu > 2.8$  еВ, то область з найбільшою генерацією електрон-діркових пар зближується до фронтальної поверхні FeS<sub>2</sub>. Така область має високу швидкість рекомбінації, що призводить до зниження фоточутливості структур  $n$ -FeS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe. Ширина спектра, на якій відносна квантова ефективність досягає половини свого максимального значення  $\delta_{1/2}$ , дорівнює або перевищує 1.8.

Спектральна залежність квантової ефективності опроміненої з боку плівки SnS<sub>2</sub> гетероструктури  $n$ -SnS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe перебуває в інтервалі енергій фотонів 1.2 – 3.2 еВ з максимумом за 1.7 еВ (Рис.1.9.). Довгохвильовий край фоточутливості при  $h\nu = 1.2$  еВ зумовлений краєм фундаментального поглинання в  $p$ -InSe. Поділ фотогенерованих у  $p$ -InSe електронів відбувається крізь тунельно-тонкий бар'єр In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (1 на вставці Рис.1.9.). Тонкі плівки  $n$ -SnS<sub>2</sub> є полікристалічними, внаслідок чого край власного поглинання розмитий через часткове поглинання на межах зерен порівняно з монокристалічними матеріалами [26]. При енергіях  $h\nu < E_g = 2.4$  еВ) частина випромінювання поглинається на межах зерен. При цьому, світло, яке здатне поглинатися в  $p$ -InSe не проникає в базову область через поглинання в  $n$ -SnS<sub>2</sub> без утворення неосновних носіїв заряду - дірок, що формують фотострум (2

на вставці Рис.1.9.). На спектральній характеристиці спостерігається зниження fotocутливості (область 2, Рис.1.9.). За енергії квантів  $h\nu > 2.4$  eV у плівці  $n$ -SnS<sub>2</sub> енеруються вільні неосновні носії заряду, які дифундують до гетеропереходу і формують струм. Фоточутливість при цьому збільшується (область 3, Рис.1.9.). Повна ширина спектра відносної квантової ефективності на напіввисоті  $\delta_{1/2}$  дорівнює  $\sim 1.8$ .

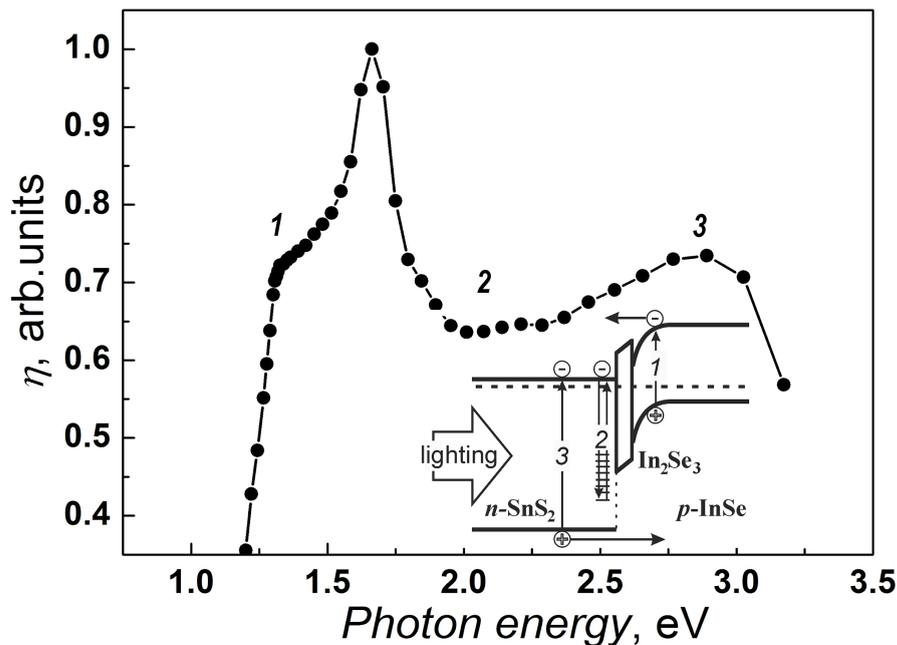


Рис.1.9. Спектральна залежність відносної квантової ефективності гетеропереходу  $n$ -SnS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe

#### 1.4. Енергетична діаграма гетеропереходів на основі InSe

Енергетична діаграма досліджених анізотипних гетеропереходів  $n$ -TiN/ $p$ -InSe (Рис.1.10) побудована на межі розділу напівпровідників (модель Андерсона), при припущенні відсутності заряду, з використанням значень енергетичних параметрів матеріалів, узятих із літературних джерел:  $E_g$ (TiN) = 3.4 eV,  $\chi$ (TiN) = 3.91 eV,  $E_g$ (InSe) = 1.2 eV,  $\chi$ (InSe) = 3.6 eV.

Енергія рівнів Фермі відносно валентної зони в  $p$ -InSe ( $\mu_p = 0.36$  eV) та зони провідності в  $n$ -TiN ( $\mu_n = -0.02$  eV) визначено з використанням виразів для концентрацій рівноважних носіїв заряду в неvirоджених і virоджених напівпровідниках із врахуванням експериментально розрахованих значень (даних) концентрацій носіїв заряду:

$$p = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2} \exp(-(E_F - E_v)/kT), \quad (1.9)$$

звідси:

$$E_F - E_v = \mu_p = kT \ln \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{p}, \quad (1.10)$$

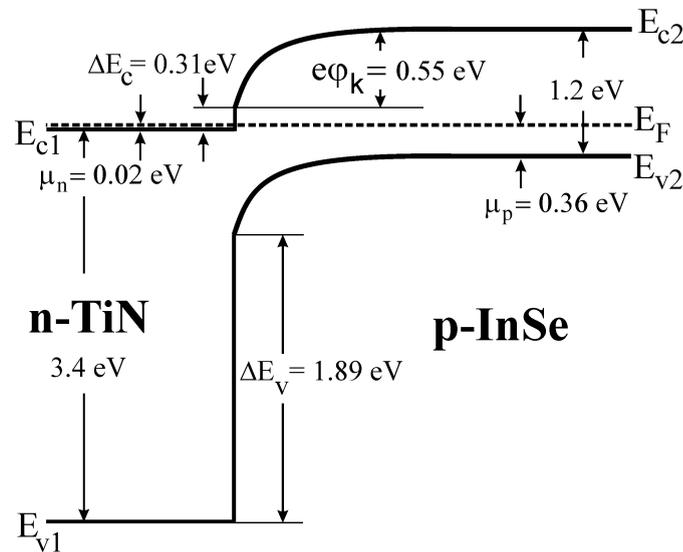


Рис.1.10. Енергетична діаграма анізотропного гетеропереходу n-TiN/p-InSe при нульовому зміщенні при відсутності енергетичних станів на межі розділу

$$F - E_c = \mu_n = (h^2/2m_n)(3/8\pi)^2 n^{2/3}, \quad (1.11)$$

де  $m_p$  – (ефективна) маса дірок,  $E_F$  – розміщення рівня Фермі,  $k$  – стала Больцмана,  $h$  – стала Планка.

Під час побудови енергетичної діаграми-структури потрібно враховувати, що плівка TiN, має значно більшу провідність, тому збіднена на носії заряду ділянка структури повністю зосереджена в p-InSe а викривлення зон відбувається в приповерхневому шарі селеніду індію.

За допомогою порівняння величин спорідненості до електрона та ширини забороненої зони матеріалів TiN та InSe було визначено, що розриви дозволених енергетичних зон становлять:  $\Delta E_c = 0.31$  eВ,  $\Delta E_v = 1.89$  eВ. За допомогою моделі Андерсона було розраховано висоту потенційного бар'єра, що виникає внаслідок контактної різниці потенціалів, і вона дорівнює  $e\phi_k = 0.55$  eВ. На гетеропереході TiN/InSe висота енергетичного бар'єру для дірок складає ( $\Delta E_v + e\phi_k = 2.44$  eВ) що значно перевищує висоту бар'єру для

електронів, яка становить ( $\Delta E_c + e\phi_k = 0.86$  эВ). Тому головним чином струми, які протікають через гетероперехід, формуються за участю електронів зони провідності.

На рисунку 1.11. представлена енергетична діаграма гетероструктури  $n$ -TiN/ $\text{In}_2\text{Se}_3$ / $p$ -InSe з врахуванням тунельно-прозорого  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (з ширинами забороненої зони  $E_g \approx 1.45$  эВ  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $E_g \approx 2$  эВ  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  , яке має діелектричні властивості.

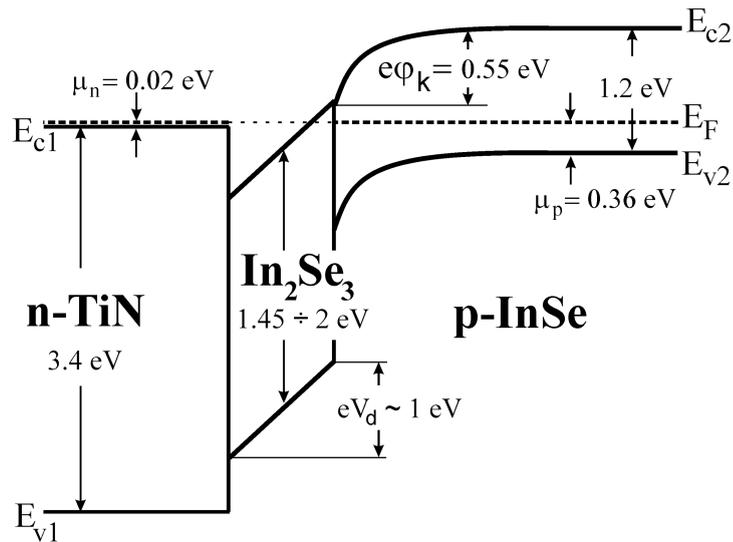


Рис.1.11. Енергетична діаграма гетероструктури  $n$ -TiN/ $\text{In}_2\text{Se}_3$ / $p$ -InSe

Якщо матеріали InSe та  $\text{In}_2\text{Se}_3$  мають однакову електронну структуру, то на межі розділу цих матеріалів не відбувається розриву зони провідності.. Результат експерименту показав, що висота енергетичного бар'єра  $e\phi_k$  дорівнює 1.57 eВ, тоді як розраховане значення  $e\phi_k$  становить 0.55 eВ. Це свідчить про наявність різниці потенціалів близько 1 В на високоомному шарі  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Під час зовнішнього зсуву висока контактна різниця потенціалів  $\phi_k$  на вольт-амперній характеристиці спостерігається через розподіл падіння напруги між шаром  $\text{In}_2\text{Se}_3$  та областю просторового заряду  $p$ -InSe.

Щоб проаналізувати електричні властивості гетеропереходу  $n$ -FeS<sub>2</sub>/ $p$ -InSe було використано енергетичну діаграму з рисунку 1.12, яка ґрунтується на моделі Андерсона із збереженням параметрів напівпровідників (ширини забороненої зони  $E_g$  та спорідненості до електрона  $\chi$ ) біля межі контакту та відсутності енергетичних станів [20]. Для

побудови діаграми було використано дані спорідненості до електрона  $\chi(\text{FeS}_2) = 4.5$  еВ [8,21],  $\chi(\text{InSe}) = 4.55 - 4.6$  еВ [22-25] [22-25], а також ширину забороненої зони  $E_g(\text{InSe}) = 1.2$  еВ [26]. Варто зазначити, що  $E_g$  тонких плівок  $\text{FeS}_2$  залежить від їх умов виготовлення. Величина  $E_g(\text{FeS}_2) = 1.25$  еВ [13] яку було використано, відповідає експериментальному значенню, отриманому за умови низькотемпературної спреї-піролізи ( $TS = 280$  °C).

Для  $n\text{-FeS}_2$  та  $p\text{-InSe}$  було визначено положення рівня Фермі відносно дна зони провідності ( $E_C - E_F = 0.1$  еВ) та стелі валентної зони ( $E_F - E_V = 0.3$  еВ) відповідно. Це було здійснено за допомогою відомих виразів для концентрації рівноважних носіїв заряду в невідроджених напівпровідниках, де були використані значення ефективних мас  $m_n = 0.45 \cdot m_0$  для  $n\text{-FeS}_2$  і  $m_p = 0.5 \cdot m_0$  для  $p\text{-InSe}$ .

Щоб визначити розподіл області просторового заряду (ОПЗ) між напівпровідниками на гетеропереході, було проведено розрахунки товщини збіднених на основні носії заряду областей у  $\text{FeS}_2$  та  $\text{InSe}$  з використанням відповідних виразів:

$$d_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_A \varepsilon_n \varepsilon_p \varphi_k}{q N_D (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}}, \quad (1.12)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_D \varepsilon_n \varepsilon_p \varphi_k}{q N_A (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}}, \quad (1.13)$$

де  $q$  – заряд електрона,  $\varepsilon_0$  – діелектрична стала ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>),  $\varepsilon_n = 1.9$  і  $N_D = n = 1.8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> – відносна діелектрична проникність та концентрація донорів в  $\text{FeS}_2$ ,  $\varepsilon_p = 10.9$  і  $N_A = p = 10^{14}$  см<sup>-3</sup> – діелектрична проникність та концентрація акцепторів в  $\text{InSe}$ ,  $q\varphi_k$  висота потенційного бар'єру обумовленого контактною різницею потенціалів. Розрахункові значення  $d_n$  та  $d_p$  дорівнюють  $1.8 \cdot 10^{-9}$  м і  $3.27 \cdot 10^{-6}$  м, відповідно.

Якщо товщина збіднених областей  $d_p \gg d_n$  то це свідчить про концентрацію області переходу зі збідненими домішками (ОПЗ) у гетеропереході  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  у напівпровіднику  $p\text{-InSe}$ .

Беручи до уваги енергетичну діаграму гетеропереходу  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  енергетичний бар'єр  $q\phi_k = 0.9$  еВ у валентній зоні для дірок  $p\text{-InSe}$  дещо більший (0,9 еВ) порівняно з енергетичним бар'єром  $q\phi_0 = 0.8$  еВ для електронів зони провідності  $n\text{-FeS}_2$  (Рис.1.12.). Тому, як електрони, так і дірки можуть брати участь у формуванні прямого і зворотного струму.

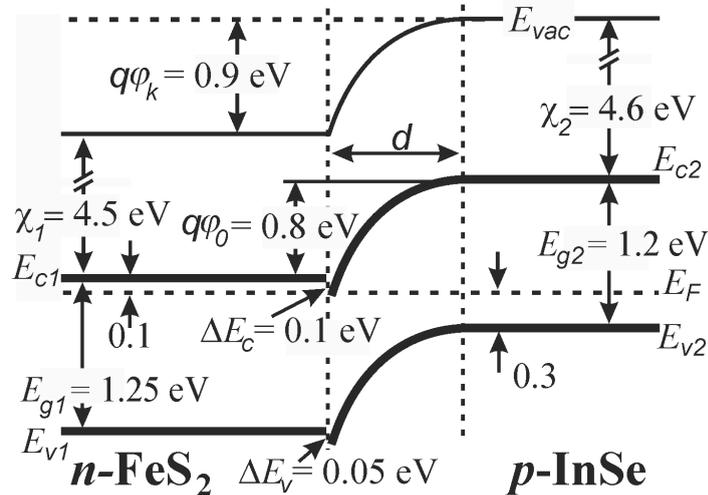


Рис.1.12. Енергетична діаграма гетеропереходу  $n\text{-FeS}_2/p\text{-InSe}$  ( $T = 300$  К)

Для здійснення більш детального аналізу електричних властивостей гетеропереходу  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  було використано енергетичну діаграму (рис. 5), яка передбачає наявність енергетичного бар'єру на межі розділу напівпровідників з висотою, що не залежить від температури. Для створення енергетичної діаграми були використані значення спорідненості до електрона  $\chi(\text{SnS}_2) = 4.9$  еВ [21] і  $\chi(\text{InSe}) = 4.55 - 4.6$  еВ [22-25] а також ширини забороненої зони  $E_g(\text{SnS}_2) = 2.4$  еВ [26] і  $E_g(\text{InSe}) = 1.2$  еВ [27]. Значення  $E_g(\text{SnS}_2)$  яке було використано, відповідає експериментальним даним, отриманим при виготовленні плівок методом спреї-піролізу за температури  $T_s = 350$  °С. Ці плівки використовувалися для створення гетеропереходів  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$ . У процесі створення гетероструктур методом спреї-піролізу можливі зміни фазового складу поверхні підкладок внаслідок нагрівання. У даній роботі досліджується вплив тунельно-тонкого шару  $\text{In}_2\text{Se}_3$  на властивості гетеропереходу, що базується на  $p\text{-InSe}$ . Висота енергетичного бар'єра  $q\phi$ , який спостерігається на межі гетероконтакту  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$ ,

дорівнює близько 0,5 eV і добре пояснюється енергетичними параметрами  $\text{In}_2\text{Se}$  зокрема  $E_g \approx 1.7$  eV і  $\chi = 4.44$ .

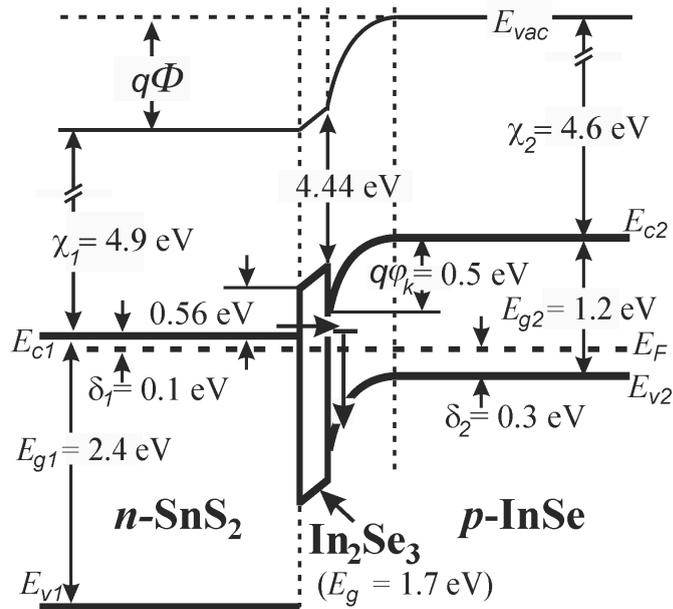


Рис.1.13. Енергетична діаграма гетеропереходу  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  ( $T = 300$  K)

з енергетичним бар'єром  $q\phi_B = 0.56$  eV, висота якого не залежить від температури

Концентрація рівноважних носіїв заряду невироджених напівпровідників дозволила визначити розташування рівня Фермі в заборонених зонах для  $n\text{-SnS}_2$  ( $\delta_1 = 0.1$  eV) та  $p\text{-InSe}$  ( $\delta_2 = 0.3$  eV) відносно дна зони провідності та стелі валентної зони відповідно. Гетероперехід  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  формується за рахунок різниці у роботі виходу електронів між матеріалами  $(\chi_2 + E_{g2} - \delta_2) - (\chi_1 + E_{g1}) = 0.5$  eV. Це призводить до утворення контактної різниці потенціалів  $\phi_k = 0.5$  V, яка, за розрахунками, сконцентрована в приконтактній області  $p\text{-InSe}$ .

Електрони з дна зони провідності  $n\text{-SnS}_2$  проходять через бар'єр висотою  $q\phi_B = 0.56$  eV (Рис.1.13.), і тунелюють на рівні, які знаходяться на відстані 0.3-0.4 eV від дна зони провідності в забороненій зоні  $p\text{-InSe}$ . Цей механізм тунелювання добре пояснюється властивостями даних рівнів в забороненій зоні  $p\text{-InSe}$ . Згідно з дослідженням [34], виявлені рівні в забороненій зоні  $p\text{-InSe}$  пов'язані з вакансіями аніонів, які утворюються під час нагрівання підкладки за допомогою методу спреї-піролізу. Альтернативні механізми утворення струму, які не використовують

тунельно-рекомбінаційний механізм, не збігаються з експериментальними даними, зображеними на Рис.1.13. Якщо шар  $\text{In}_2\text{Se}_3$  відсутній, то не очікується залежність висоти бар'єру  $q\phi_k$  від температури при захопленні електронів станами на межі поділу та тунелюванні до валентної зони. Однак, ця залежність не спостерігається. Хоча можливе існування висоти бар'єру на межі гетеропереходу  $n\text{-SnS}_2/p\text{-InSe}$  яка не залежить від температури, це може бути пояснено розривом зони провідності. Проте, експериментально спостережувана висота бар'єру значно менша  $\chi_1 - \chi_2 = 0.3$  eV ніж теоретично очікувана..

Згідно з формулою [1.14], тунельна прозорість  $W$  бар'єра висотою  $q\phi_B = 0.56$  eV, розрахована [1.14]:

$$D = \int_0^1 \exp \left[ -\frac{4\pi\delta\sqrt{2m^*E_D}}{h} \sqrt{1-\xi} \right] d\xi \quad W = \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \cdot d \cdot \sqrt{2m^*\phi_B} \right), \quad (1.14)$$

змінюється від  $W \approx 1$  при товщині плівки  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $d = 0.3$  nm до  $W \approx 0.05$  при  $d = 0.6$  nm. Тобто, експериментально спостережувана здатність тунелювання відбуватиметься при товщині плівки  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $d = 0.3 - 0.6$  nm.

## Розділ 2. Експериментальні результати і їх обговорення

### 2.1. Оптичні властивості тонких плівок $Mn_2O_3$ , виготовлених методом спреї-піролізу

Плівки оксиду марганцю  $Mn_2O_3$ , які мають товщиною згідно досліджень на багатопрореневому інтерферометрі  $w \approx 0.5$  мкм і наносилися методом спреї-піролізу на прозорі скляні натрій-кальцієві підкладки володіли для світла із довжинами хвиль  $\lambda = 0.6 - 1$  мкм коефіцієнтом пропускання  $T$  у діапазоні від 10% до 35% , як показано на рис.2.1.

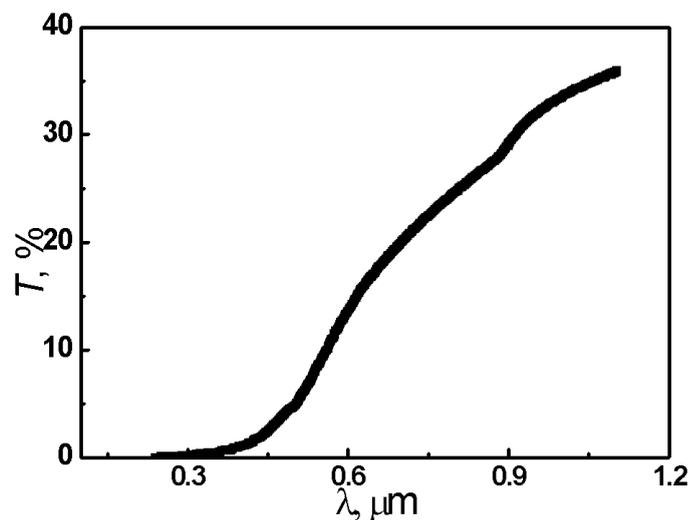


Рис.2.1. Спектральна залежність для коефіцієнта пропускання світла  $T = f(\lambda)$  тонких плівок виготовленого спреї-піролізом оксиду марганцю  $Mn_2O_3$

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$

Коефіцієнт оптичного поглинання світла  $\alpha$  можна розрахувати на основі даних про коефіцієнт відбивання від поверхні  $R$ , який складає 10 % та значенням товщини плівки:

$$\alpha = \frac{1}{w} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \quad (2.1)$$

Спектральна залежність коефіцієнта поглинання від енергії квантів світла  $\alpha = f(h\nu)$  використовувалася для знаходження значення оптичної ширини забороненої для носіїв заряду зони  $E_g$  тонких плівок оксиду  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  згідно моделі Таука і Девіса-Мотта:

$$\alpha = \frac{B^2 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.2)$$

де  $B$  – постійна величина,  $n$  – число 2 або 1.2 у залежності від реалізованого типу оптичних переходів. Для прямого дозволеного переходу електрона із валентної зони у зону провідності без зміни хвильового числа значення  $n$  дорівнює  $\frac{1}{2}$ .

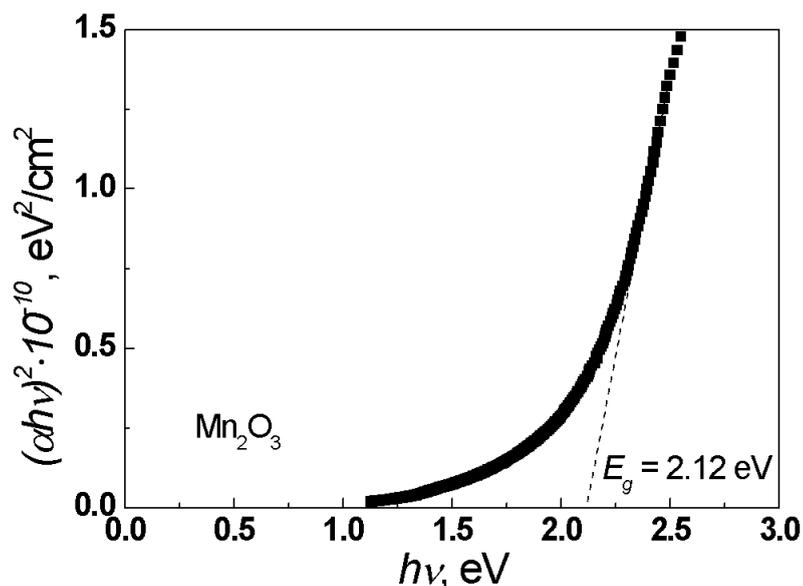


Рис.2.2. Спектральна залежність для коефіцієнта поглинання світла виготовлених методом спреї-піролізу тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Якщо проекстраполювати прямолінійні ділянки для графічної залежності  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  в області вищих енергій квантів світла до нульового значення на вісі абсцис, то згідно виразу (2.2) можна отримати величину оптичної ширини забороненої для носіїв заряду зони. При цьому коефіцієнт поглинання дорівнює нулеві ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ). Отримана величина ширини забороненої зони (оптичної) дорівнює значенню  $E_g = 2.12$  еВ. Це значення ширини зони  $E_g = 2.12$  еВ добре відповідає відомим із літературних даних ( $E_g = 2.02$  еВ та  $E_g = 2.2 - 2.4$  еВ ) значеннями  $E_g$  для тонко плівкового напівпровідника  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

## 2.2. Методика виготовлення гетеропереходу $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

Для виготовлення анізотипних гетеропереходів  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  використовувалися підкладки товщиною до  $500 \mu\text{m}$ , які відшаровувалися від вирощених методом Бріджмена кристалів моноселеніду індію  $p\text{-InSe}$ . Діркова електропровідність забезпечувалася легуванням кадмієм (0.1 % за масою). Визначена на основі холлівських досліджень концентрація носіїв заряду становила  $p \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при температурі 295 К. Рухливість дірок у перпендикулярному напрямку відносно вісі симетрії С дорівнювала  $\mu_{pH} \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Гетеропереходи  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  виготовлялися нанесенням тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  із товщиною  $w \approx 0.5 \mu\text{m}$  на поверхню підкладок  $p\text{-InSe}$  методом спреї-піролізу. Спреї-піроліз проводився за атмосферних умов (з доступом до підкладинок повітря). Для генерації аерозолу над поверхнею підкладок застосовувався 0.1 М водний розчин солі кристалогідрату марганцю  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Температура підкладок при піролізі двоохлористого марганцю підтримувалася стабільною  $T_s = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . При піролізі солі на підкладці утворюються атоми елементарного марганцю, які при взаємодії з

атмосферним киснем формують плівку бінарної сполуки бікс біту  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , яка володіє електронним типом провідності і має високий питомий опір при  $\rho \approx 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$  (при  $T = 300 \text{ K}$ ) і володіє оптичною шириною забороненої зони  $E_g \approx 2.12 \text{ eV}$ . Для плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  високий питомий опір є характерним разом з низьким коефіцієнтом дифузії електронів  $D_n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  та низькою концентрацією  $n \approx 1.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Контакти до підкладок  $p\text{-InSe}$  і плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  виготовлялися за допомогою струмопровідної пасти яка містила дрібнодисперсні частинки срібла. Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетеропереходів  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  вимірювалися на апаратному комплексі SOLARTRON SI 1286, SI 1255в у діапазоні температур  $265 < T < 321 \text{ K}$ . Спектральна фоточутливість гетеропереходів досліджувалася за умов кімнатної температури із використанням монохроматора МДР-3, який володів розрізною здатністю 2.6 нм/мм. Спектри фоточутливості нормувалися відносно потоку фотонів.

При зіткненні дрібних краплин розпорошеного пульверизатором аерозолю на установці, яка зображена на рис. 2.3 із площиною поверхні пластинок  $p\text{-InSe}$  аерозольні частинки сплющуються у формі диска.

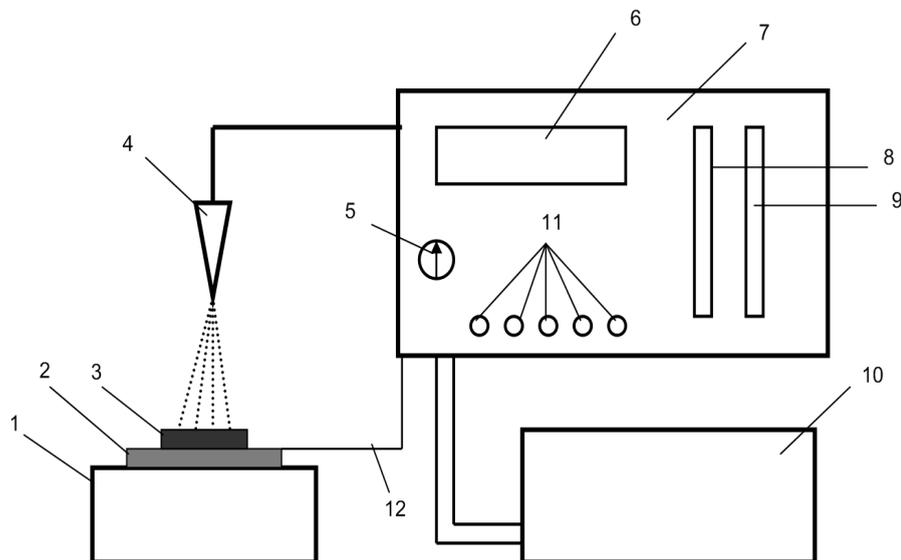


Рис. 2.3. Схематичний вигляд установки для спреї-піролізу тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

1 – електроплита з ніхромової спіралі (опір  $\sim 100 \text{ Ом}$ ) потужністю  $\sim 500 \text{ Вт}$ ; 2 – хімічно-стійкий столик із кремнію для розташування підкладок напівпровідника  $p\text{-InSe}$ ; 3 – підкладинки  $p\text{-InSe}$ ; 4 – пневматичний скляний пульверизатор з ручним керуванням; 5 –

переривач газу-носія у процесі пульверизації (для формування часових пауз); 6 – регулятор стабільної температури із хромель-алюмелевою (ХА) термопарою; 7 – блок, який містить перемикачі режиму спреї-піролізу; 8 і 9 – ротаметри для регулювання швидкості потоку газу; 10 – компресорна установка для забезпечення тиску повітря до 1 атм.; 11 – увімкнення пічки, компресора, регулятори режимів; 12 – термопара із хромель-алюмелю (ХА).

Розмір утворених дисків залежить від швидкості руху аерозольних частинок та їх дрібнодисперсності. Процес вирощування плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  методом спреї-піролізу можна поділити на такі стадії:

- 1) Розпорошування дрібних аерозольних частинок за допомогою пульверизатора (рис.2.4) на підкладку із товщиною до 0.5 мм із  $p\text{-InSe}$ .
- 2) Піроліз (розклад під впливом температури) молекул солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на окремі елементи, хімічна реакція між марганцем і киснем повітря.
- 3) Випаровування летучих компонентів розчинну – води, хлору.
- 4) Повторення процесів надходження до підкладки із  $p\text{-InSe}$  дрібнодисперсних аерозольних частинок із компонентами солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

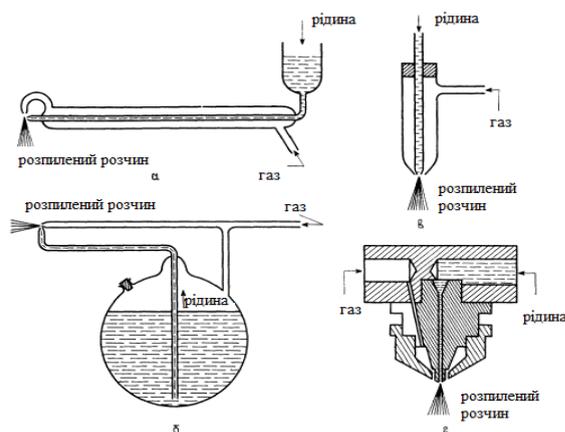


Рис. 2.4. Скляний хімічно стійкий пульверизатор для генерації дрібнодисперсного аерозолу частинок із вмістом солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  для вирощування тонких напівпровідникових плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

### 2.3. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

На  $I$ - $V$ -характеристиках анізотипних гетеропереходів  $n$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3/p$ - $\text{InSe}$  в температурному інтервалі  $T = 265 - 321$  К (рис.2.5) виявлено діодні властивості. Збільшення прямого струму гетеропереходу спостерігалось при прикладанні позитивного потенціалу до області  $p$ - $\text{InSe}$ . При зворотному зміщенні (позитивний потенціал на плівці  $n$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) зворотний струм у всьому діапазоні досліджуваних напруг не перевищував  $2 \mu\text{A}$ . Коефіцієнт випрямлення при  $T = 301$  К становив  $\sim 10^2$  (при напругах  $|V| = 2$  В).

Екстраполяція до осі напруг  $I$ - $V$ -характеристик при прямому зміщенні (із прямолінійних ділянок) дозволяє знайти напругу відсічки  $V_0$  та оцінити висоту енергетичного бар'єра  $qV_0 \approx q\Phi$  гетеропереходу  $n$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3/p$ - $\text{InSe}$ . При збільшенні температури від  $T \approx 265$  К до  $T = 321$  К величина  $V_0$  лінійно зменшується від  $1.37$  В до  $0.97$  В (рис.2.6). Температурний коефіцієнт  $d(q\Phi)/dT$  у температурному інтервалі досліджень дорівнює  $-7 \cdot 10^{-3}$  еВ/К. Порядок величини  $d(q\Phi)/dT$  добре узгоджується з температурним коефіцієнтом зміни висоти енергетичного бар'єра на гетеропереходах внаслідок збільшення зі зростанням температури концентрації власних носіїв заряду та ефективної густини станів  $N_C$  і  $N_V$  у зоні провідності і у валентній зоні, відповідно.

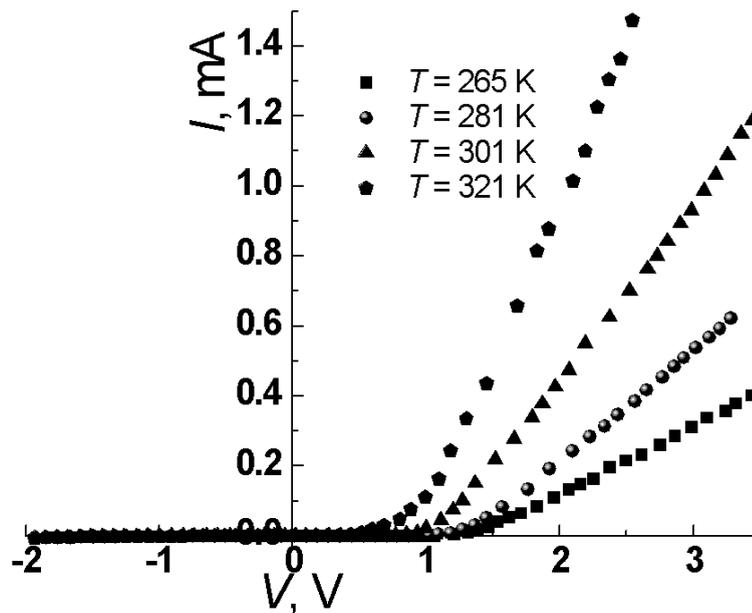


Рис.2.5.  $I$ - $V$ -характеристики гетеропереходу  $n$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3/p$ - $\text{InSe}$  при температурах

від  $T = 265$  К до  $T = 321$  К

У структурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  високоомними матеріалами є як плівка  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , так і, внаслідок анізотропії властивостей, підкладки  $p\text{-InSe}$ . За перпендикулярного до площини шарів кристалу  $p\text{-InSe}$  напрямку струму у гетеропереходах  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  може виникати значний послідовний опір  $R_s$ . Зміна кута нахилу прямолінійних ділянок прямих гілок  $I$ - $V$ -характеристик є наслідком зменшення із підвищенням температури послідовного опору  $R_s$  гетеропереходу. Визначена із графічної залежності  $R_s = f(10^3/T)$  (рис.2.7) енергія активації провідності становить  $E_a \approx 0.17$  eV.

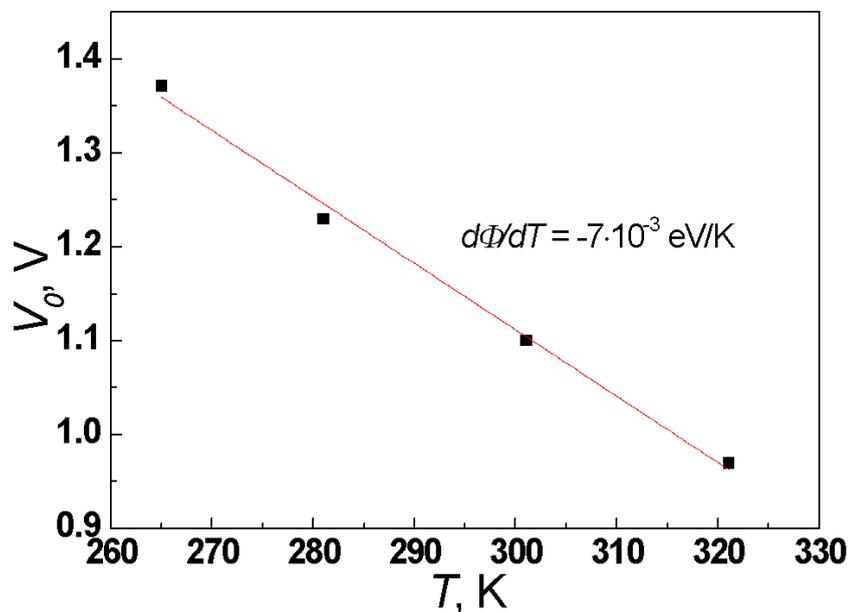


Рис.2.6. Температурна залежність напруги  $V_0$  для визначення температурного коефіцієнта зміни висоти бар'єра  $d\Phi/dT$

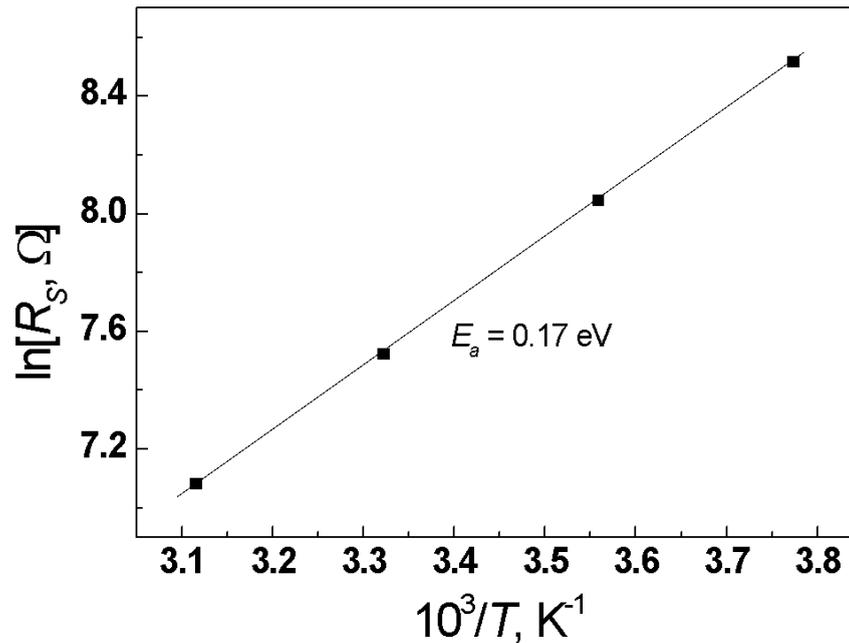


Рис.2.7. Температурна залежність послідовного опору  $R_S$  для визначення енергії активації електропровідності  $E_a$

Отримане значення не відповідає глибині залягання у забороненій зоні основних енергетичних рівнів для InSe і найкраще узгоджується із енергією активації електропровідності у тонких плівках  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ( $E_a \approx 0.11$  eV). У гетеропереходах  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  плівка  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  вносить основний вклад послідовний опір  $R_S$ . Оцінка опору плівки  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  у структурі із врахуванням геометрії зразків і врахування ліній протікання струму підтверджують дані температурної залежності  $R_S$ .

Для коректного аналізу механізмів утворення струмів на гетеропереходах, які виготовлені з використанням високоомних напівпровідників необхідно враховувати, що частина зовнішньої прикладеної напруги спадає на послідовному опорі  $I \cdot R_S$ . Для визначення механізмів протікання струму через енергетичний бар'єр при прямому зміщенні гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  аналізувалися  $I$ - $V$ -характеристики в координатах  $\ln I = f(V - I \cdot R_S)$  (рис.2.8).

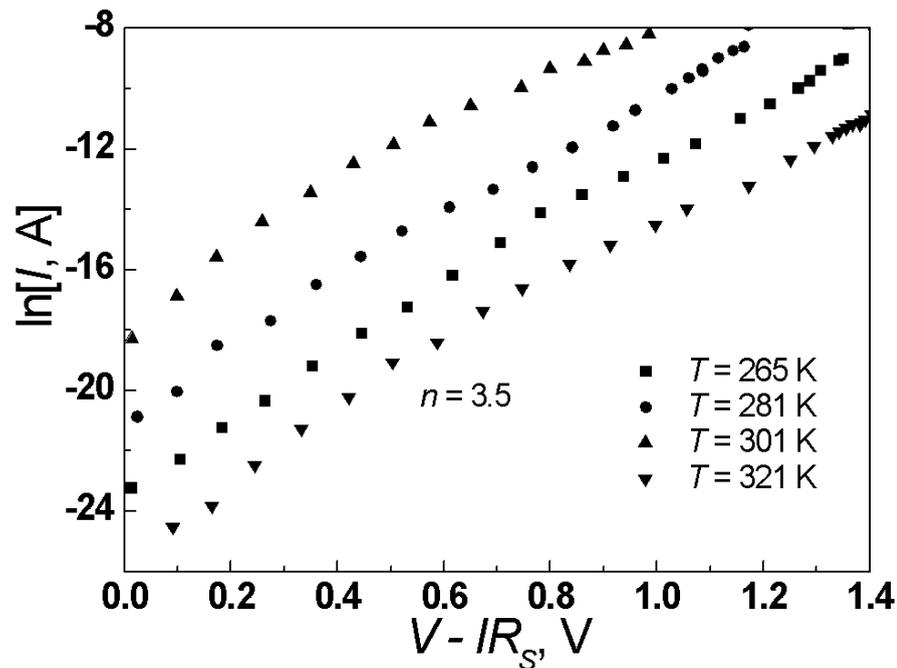


Рис.2.8. Залежності  $\ln(I) = f(V)$  при прямих зміщеннях гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

Прямолінійність залежностей  $\ln I = f(V - I \cdot R_s)$  із незмінним з температурою кутом нахилу до вісі напруг характерна для реалізації тунельного механізму протікання прямого струму, який описується експоненційною залежністю  $I = B \cdot \exp(a(V - I \cdot R_s))$ . Тунельний струм описується виразом :

$$I = B \cdot N_t \exp\left[-4(2m^*)^{1/2} q^{1/2} (\varphi_{kl} - (V - IR_s)) / 3\hbar H\right], \quad (2.3)$$

де  $B$  – константа,  $N_t$  – концентрація станів у зоні провідності  $p\text{-InSe}$  на які здійснюється тунелювання,  $m^*$  – ефективна маса електронів у зоні провідності плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\varphi_{kl}$  – висота енергетичного бар'єра зі сторони плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  крізь який відбувається тунелювання електронів,  $H$  – товщина енергетичного бар'єра у плівці  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

#### 2.4. Енергетична діаграма гетеропереходу $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

Аналіз електронних процесів на гетеропереході  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  проводився із використанням енергетичної діаграми (рис.2.9), яка побудована на основі енергетичних параметрів напівпровідників  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  і  $p\text{-InSe}$ . Використовувалася визначена методом Кельвін проб енергія спорідненості до електрона  $\text{Mn}_2\text{O}_3$   $\chi = 4.45$  eV [10], яка характерна для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  виготовлених методом спреї-піролізу. Використовуване значення ширини забороненої зони  $E_g(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 2.12$  eV, яке отримується із оптичних досліджень плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , апробоване при побудові енергетичної діаграми гетеропереходів  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ . Глибина залягання рівня Фермі  $\delta_1 = E_C - E_F \approx 0.41$  eV у забороненій зоні  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  розраховувалося за виразом для невідроджених напівпровідників:

$$E_C - E_F = \delta = kT \cdot \ln \left( 2 \cdot \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{n} \right), \quad (2.4)$$

де  $m_n$  – ефективна маса електронів  $m_n = 0.48 \cdot m_0$  для  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Концентрацію носіїв заряду у плівках  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$   $n \approx 1.1 \cdot 10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  визначали за результатами дослідження питомого електроопору  $\rho \approx 10^7$   $\Omega \cdot \text{cm}$  згідно співвідношення:

$$n = (q\rho\mu_n)^{-1}. \quad (2.5)$$

Для визначення рухливості електронів у плівці  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  використовували співвідношення:

$$\mu_n = D_n/kT, \quad (2.6)$$

де коефіцієнт дифузії для електронів  $D_n = 5 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $k$  – постійна Больцмана.

Енергія спорідненості до електрона  $\chi(\text{InSe}) = 4.6$  eV та ширина забороненої зони  $E_g(\text{InSe}) = 1.2$  eV для використовуваних кристалів моноселеніду індію з глибиною залягання рівня Фермі  $\delta_2 = E_F - E_V = 0.3$  eV використовується для визначення енергетичного профілю гетеропереходів на основі InSe.

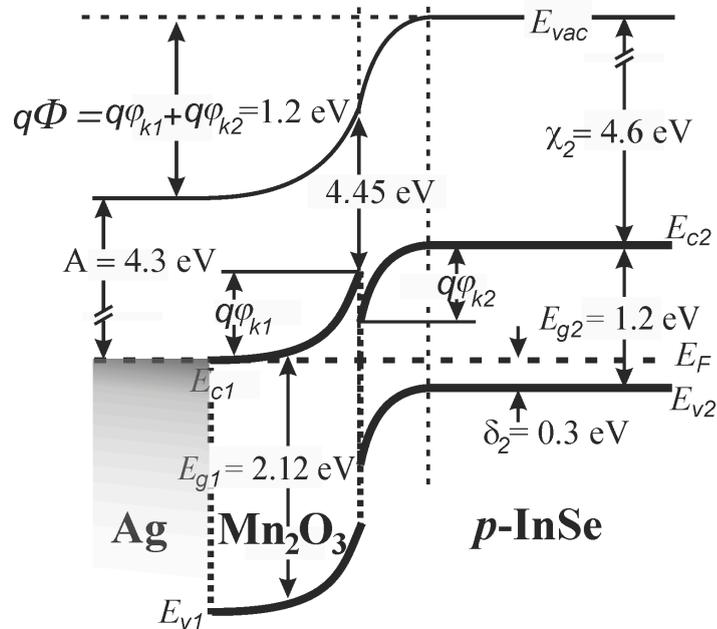


Рис.2.9. Енергетична діаграма гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  ( $T = 300\text{ K}$ )

На величину контактної різниці потенціалів  $q\Phi$  гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  суттєво впливає різниця спорідненостей до електрона, яка визначає розрив зони провідності. Абсолютне значення  $\Delta E_C = |\chi_1 - \chi_2| = 0.15\text{ eV}$ . Для гетеропереходів з енергетичним піком у зоні провідності:

$$q\Phi = E_{g2} - \delta_1 - \delta_2 + \Delta E_C, \quad \Phi(x) = \Phi(0) \cdot S \cdot e^{-ax}, \quad (2.7)$$

$\Delta E_C$  позитивно впливає на величину  $q\Phi$ , яка дорівнює  $1.2\text{ eV}$ , але здатна утворювати перешкоди для руху електронів у зоні провідності на гетеропереході.

Слід зазначити, що незважаючи на високий опір плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , при використанні зовнішнього контакту до гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  на основі срібла, плівка  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  збагачується електронами із Ag. Цьому сприяє різниця робіт виходу між металом і плівкою. Збідненою на електрони виявляється лише приконтактна до  $p\text{-InSe}$  область плівки, внаслідок дифузії електронів у  $p\text{-InSe}$ .

## 2.5. Зворотні струми гетеропереходу $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

Зворотні  $I$ - $V$ -характеристики гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  у діапазоні температур  $T = 265 - 321$  К при зворотних напругах добре відповідають виразу для тунельного струму:

$$I = a_0 \exp\left(-b_0(\Phi - (V - IR_S))^{-1/2}\right), \quad (2.8)$$

де  $a_0$  – параметр, який залежить від ймовірності заповнення електронами енергетичних рівнів у зоні провідності  $p\text{-InSe}$  з яких відбувається тунелювання,  $b_0$  – визначається динамікою зміни струму відносно напруги.

Згідно виразу (2.8)  $I$ - $V$ -характеристика гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  в координатах  $\ln I = f(\Phi - (V - IR_S))^{-1/2}$  є лінійною (рис.2.10) при напругах  $-2 \text{ V} < V < 0.1 \text{ V}$ . Зворотний струм у гетеропереході  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  утворюється тунелюванням електронів із зони провідності  $p\text{-InSe}$  крізь бар'єр, який обумовлений розривом зони провідності  $\Delta E_C$ , у зону провідності  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

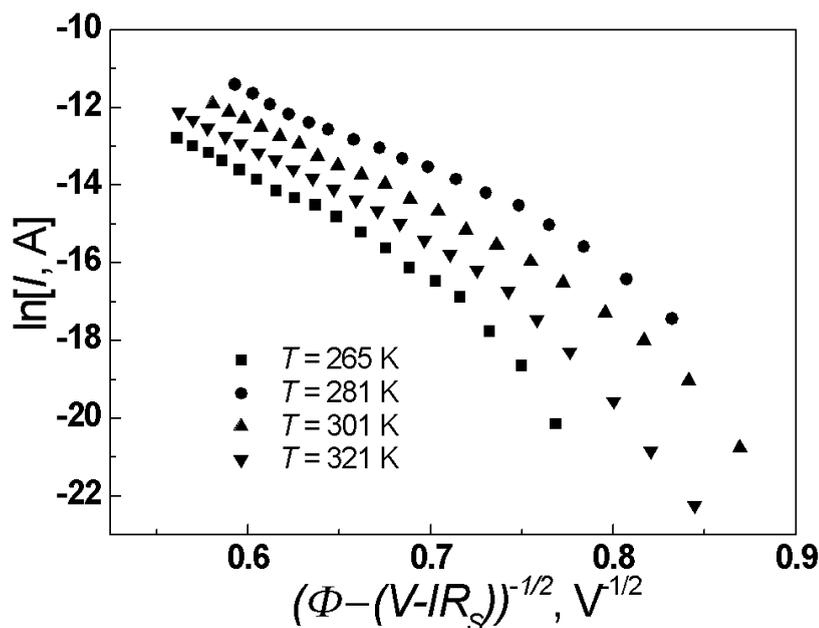


Рис.2.10. Залежність  $\ln I = f(\Phi - (V - IR_S))^{-1/2}$  при зворотних зміщеннях гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  для виявлення тунельного механізму утворення струму

## 2.6. Фотоелектричні властивості гетеропереходу $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

При опроміненні анізотипного гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  з боку тонкої плівки  $\text{Mn}_2\text{O}$  спектральна чутливість для квантової ефективності

охоплює інтервал енергій фотонів від 1.2 eV до 3.2 eV. Вона характеризується двома максимумами при енергіях 1.25 eV та  $\sim 2.1$  eV (рис.2.11).

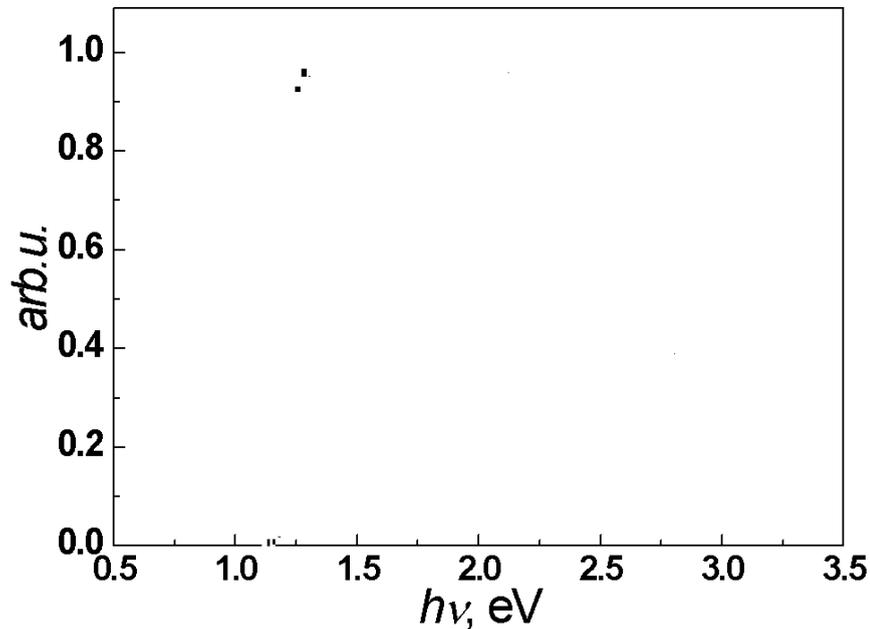


Рис.2.11. Спектральна характеристика квантової ефективності гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$

Фундаментальне поглинання випромінювання у області  $p\text{-InSe}$  визначає довгохвильовий край для фоточутливості при енергії квантів світла  $h\nu = 1.2$  eV. Для генерованих світлом у  $p\text{-InSe}$  неосновних носіїв заряду (електронів) у зоні провідності гетеропереходу для їх переходу у зону провідності  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  існує перешкода у вигляді енергетичного бар'єра, яка виникає через різницю спорідненостей до електрона контактуючих матеріалів. Однак товщина бар'єра у плівці  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  при освітленні гетеропереходу зменшується внаслідок зміщення електричного переходу у прямому напрямку. Ймовірність тунелювання крізь нього фотогенерованих у  $p\text{-InSe}$  електронів зростає. При енергіях квантів світла, співрозмірних із шириною забороненої зони плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  поглинання відбувається у фронтальному шарі  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$ . При цьому на спектральній залежності квантової ефективності спостерігається збільшення фото чутливості при  $h\nu \approx 2.1$  eV. Через полікристалічність тонких плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  пік фоточутливості

гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  при  $h\nu \approx 2.1$  eV менш різкий порівняно з піком при  $h\nu \approx 1.25$  eV. У плівках  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , на відміну монокристалічних матеріалів відбувається часткове поглинання випромінювання з енергією  $h\nu < E_g \approx 2.12$  eV на границях зерен. Для генерованих світлом у плівці  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  дірок не існує перешкод для їх переходу (розділення) у область  $p\text{-InSe}$ .

Повна ширина для спектру відносної квантової ефективності гетеропереходу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  на напіввисоті  $\delta_{1/2}$  складає значення  $\sim 1.4$ .

## Висновки

1. Методом спреї-піролізу тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  на підкладках  $p\text{-InSe}$  виготовлені фоточутливі у видимій області спектру гетеропереходи  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$ . Випрямлення струму на отриманих гетеропереходах обумовлене енергетичним бар'єром, який виникає при контактній різниці потенціалів  $\Phi \approx 1.2 \text{ V}$ .
2. При протіканні прямого та зворотнього струмів крізь гетероперехід  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  основну роль відіграють процеси тунелювання електронів крізь енергетичний бар'єр у зоні провідності  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , який утворюється внаслідок різниці спорідненостей до електрона  $\Delta\chi = 0.15 \text{ eV}$  між  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і  $\text{InSe}$ .
3. Спектр фоточутливості в діапазоні енергій квантів  $1.2 - 3.2 \text{ eV}$  дозволяє ефективно використовувати анізотипні гетеропереходи  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$  в якості фотоприймачів випромінювання.

