

2. Быстрозакаленные материалы и покрытия [Текст] : труды 5 Всероссийской с междунар. участием научн.-техн. конф. , Москвa МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского , 2006. – С.201-205.
3. Мильман, Ю.В. Микротвердость аморфных металлических сплавов [Текст] / Ю.В. Мильман, С.В.Пан, С.В.Постой и др. // Порошковая металлургия. –1990. –№8. –С.49-53.

*Досліджено вплив температурного відпалу на властивості гетеропереходів  $p\text{-InSe-n-In}_2\text{O}_3$ . Для середньостатистичних структур з  $U_{xx}=0,25\text{ В}$  і  $I_{kz}=250\text{ }\mu\text{А}$  спостерігається покращення  $U_{xx}$  на 48%,  $I_{kz}$  на 44%*

*Ключові слова: шаруваті кристали, гетеропереходи, імпеданс, дефекти, наноутворення*

*Исследовано влияние температурного отжига на свойства гетеропереходов  $p\text{-InSe-n-In}_2\text{O}_3$ . Для среднестатистических структур с  $U_{xx}=0,25\text{ В}$  и  $I_{kz}=250\text{ }\mu\text{А}$  наблюдается улучшение  $U_{xx}$  на 48%,  $I_{kz}$  на 44%*

*Ключевые слова: слоистые кристаллы, гетеропереходы, импеданс, дефекты, нанообразования*

*Annealing effect on the properties of  $p\text{-InSe-n-In}_2\text{O}_3$  heterojunctions is studied in the article. For the average structures with  $V_{oc}=0,25\text{ V}$  and  $I_{sc}=250\text{ }\mu\text{А}$ , the increase of  $V_{oc}$  by 48% and  $I_{sc}$  by 44% is observed*

*Keywords: layered crystals, heterojunctions, impedance, defects, nanostructures*

УДК 621.315.592

## ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ $p\text{-InSe-n-In}_2\text{O}_3$

**З.Р. Кудринський**

Аспірант\*

Контактний тел.: (0372) 52-00-50; (0372) 52-51-55

E-mail: kudrynskyi@gmail.com

**З.Д. Ковалюк**

Доктор фізико-математичних наук, професор

Керівник

\*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України

І.Вільде, 5, м. Чернівці, Україна, 58001

Контактний тел.: (0372) 52-00-50; (0372) 52-51-55

E-mail: zakhar.kovalyuk@gmail.com

### 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, в перетворювачах сонячної енергії, високочутливих оптичних датчиках ближнього інфрачервоного і видимого спектру.

До класу даних матеріалів належить також і моноселенід індію ( $\text{InSe}$ ), що володіє цілою низкою цікавих фізичних властивостей та специфічною хімічною будовою. Сполука  $\text{InSe}$  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). Кожен окремий шар володіє ромбоєдричною симетрією і включає чотири атомні площини  $\text{Se-In-In-Se}$ . Кристали легко сколоті паралельно до шарів і, як результат, отримана поверхня є дзеркальною і має низьку густину поверхневих станів. Відсутність вільних зв'язків на

сколений поверхні кристала  $\text{InSe}$  робить цю поверхню неактивною для абсорбції, що дозволяє застосовувати її окиснення з метою виготовлення гетеропереходів [1-3]. Таке окиснення моноселеніда індію приводить до утворення на його поверхні власного оксиду подібного, за властивостями, до  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Володіючи одночасно високою провідністю і прозорістю така плівка оксиду приводить до утворення якісного гетеропереходу з кристалами  $\text{InSe}$  р-типу провідності. Такий метод виготовлення високоякісних гетеропереходів викликає значний інтерес з практичної точки зору, оскільки характеризується унікальною простотою та дешевизною в порівнянні з традиційними методами.

У даній роботі показана можливість покращення фотоелектричних параметрів гетеропереходів «власний оксид –  $p\text{-InSe}$ », шляхом низько-температурних відпалів у вакуумі.

### Методика експерименту

Для виготовлення гетеропереходів використовувався монокристалічний  $p\text{-InSe}\langle\text{Cd}\rangle$ , вирощений вер-

тикальним методом Бріджмена. Для отримання *p*-типу провідності кристали легувалися кадмієм. Електричні параметри вирощених кристалів приведені в таблиці 1.

розклад; 3) утворення кристалічного оксиду індію; 4) його рекристалізація в процесі тривалого відпалу.

Особливістю процесів окиснення є те, що поверхне-

Таблиця 1

Електричні властивості монокристалів InSe при кімнатній температурі. Індеси  $\mu_{\perp c}$ ,  $\sigma_{\parallel c}$  – відповідають вимірам, проведеним у двох взаємно перпендикулярних орієнтаціях відносно кристалографічної вісі С.

№	Сполука	Тип провідності	n, p, см <sup>-3</sup>	$\mu_{\perp c}$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$\sigma_{\parallel c}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\sigma_{\perp c}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
1	In <sub>1,05</sub> Se <sub>0,95</sub>	n	1,5·10 <sup>15</sup>	940	1,18·10 <sup>-2</sup>	1,25·10 <sup>-1</sup>
2	InSe<Cd>	p	5,2·10 <sup>13</sup>	51	4,1·10 <sup>-6</sup>	4,24·10 <sup>-4</sup>
3	In <sub>1,05</sub> Se <sub>0,95</sub> <Cd>	p	2·10 <sup>14</sup>	63	5,2·10 <sup>-5</sup>	2,14·10 <sup>-3</sup>
4	InSe<Zn>	p	5,0·10 <sup>13</sup>	28	9,0·10 <sup>-6</sup>	2,24·10 <sup>-4</sup>

ва оксидна плівка формується шляхом послідовних фазових перетворень, які супроводжуються зміною кристалічної структури оксиду. Наприклад, при окисненні деформація кристала відбувається не тільки у верхньому поверхневому шарі, а й захоплює декілька шарів кристала. Якщо окиснення відбувається на повітрі, то для дифузії кисню по вакансіях селену необхідно розірвати зв'язок X – M, де X – халькоген, а M – метал. Атомний радіус кисню ~ 0,66 Å, селену ~ 1,3 Å, тому при дифузії кисню в ґратку шаруватого кристалу виникає деформація стиску  $\epsilon$ :

$$\epsilon = -\beta \cdot C, \quad (1.1)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт стиску, що визначається як зміна періоду ґратки при стиску в розрахунку на

Зі злитка кристала InSe<Cd> вздовж площини (001) сколювалися плоскопаралельні пластинки товщиною 400 мкм, які мали досконалі дзеркальні поверхні. Сколювання проводилося на повітрі. При цьому ніякої додаткової обробки поверхня кристалів не зазнавала. Гетеропереходи формувалися методом термічного окиснення підкладок InSe<Cd> з середніми розмірами 5 x 5 x 0,4 мм на повітрі при різних температуро-часових режимах. У процесі термічного окиснення легкий селен випаровувався, а його місце займав кисень. У результаті на поверхні утворювалася власна оксидна плівка In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Система напівпровідник p-InSe – власний оксид n-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> набувала діодних властивостей. Варто відмітити, що дані структури генерують фотоерс при освітленні гетеропереходу зі сторони оксидного шару.

Після окиснення зразки повторно сколювалися, щоб оксидна плівка залишилася лише з одного боку. Всі інші грані обрізалися. Для струмових контактів використовувалася чистий індій, а для усунення небажаної неомічності з p-InSe паяна поверхня механічно пошкоджувалася.

З метою покращення фотоелектричних параметрів гетеропереходів «власний оксид – p-InSe», проводилися їх низькотемпературні відпали у вакуумі впродовж різних часових проміжків.

Для вимірювання імпедансних характеристик використовувалась автоматизована установка, що включає сучасне комп'ютерне обладнання на базі "Schlumberger – SI 1255 Frequency Response Analyzer".

### Результати та їх обговорення

Для кристалів InSe окиснення слід розглядати як деякий стадійний еволюційний процес, що розгортається в такій послідовності: 1) витиснення селену киснем з кристалічної ґратки; 2) окиснення халькогену, наступне випаровування летких сполук і їх

% вакансій;

C – концентрація вакансій.

Шаруваті напівпровідники характеризуються високою анізотропією пружних властивостей, що зумовлено наявністю двох типів хімічного зв'язку кристалів: ковалентного і Ван-дер-ваальсівського. Тому процеси окиснення можуть здійснюватись не тільки дифузійним шляхом, але й інтеркаляційним. У результаті процесів окиснення, кристаліти оксиду набувають розмірів і форму, що відповідають їхній найбільшій термодинамічній стійкості. При обмеженому доступі кисню до поверхні шаруватих кристалів після завершення зародження на ній кристалітів In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> морфологія поверхні визначається в основному процесами рекристалізації.

Розглянемо детальніше деякі особливості топології поверхні. Для неокисненої поверхні InSe в площині (0001) середньоквадратичне значення її шорсткості Ra складає ~ 0,053 нм. Це значення свідчить про високу якість сколу кристала. Після окиснення поверхні протягом 104 год. (T=400°C) поверхня перетворюється в куполоподібну форму. Висота основ цих утворень складає 50 і 200 нм відповідно. Таким чином, шляхом технологічних режимів, які залежать від температури і часу окиснення InSe, можуть бути сформовані упорядковані ансамблі нанотворень In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхні InSe (рис. 1) і створені гетеропереходи власний оксид-p-InSe.

Отримані гетеропереходи піддавалися низькотемпературному відпалу. Для цього вони поміщалися у пірексові ампули, вакуумувалися і відпалювалися у пічці з терморегулятором. У таблиці 2 приведено результати досліджень електричних властивостей неокиснених і окиснених гетеропереходів. Наведені у таблиці відсотки показують наскільки покращуються параметри I<sub>кз</sub> і U<sub>кх</sub> з кожним відпалом у порівнянні з відповідними параметрами невідпаленого зразка.

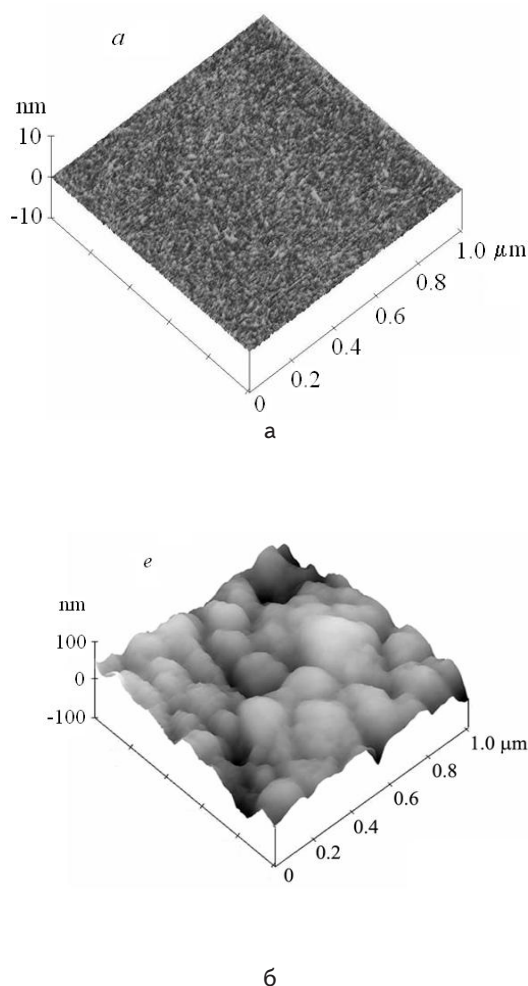


Рис. 1. АСМ зображення неокисненої (а) і окисненої (б) поверхні кристалів InSe

Зміна електричних параметрів структури *p*-InSe–*n*-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в залежності від температури відпалу і часу.

	До відпалу		150 °С 30хв		150 °С 90хв		200 °С 90хв	
	U <sub>xx</sub> , В	I <sub>кз</sub> , мкА	U <sub>xx</sub> , В	I <sub>кз</sub> , мкА	U <sub>xx</sub> , В	I <sub>кз</sub> , мкА	U <sub>xx</sub> , В	I <sub>кз</sub> , мкА
<i>p</i> -InSe окиснено на повітрі			0,3	323	0,3	327	0,37	360
400 °С 104 год	0,25	250	(+20%)	(+29%)	(+20%)	(+31%)	(+48%)	(+44%)

На рис.2 представлена діаграма Найквіста для невідпалених та відпалених, при температурі 150 °С протягом різних проміжків часу, монокристалів *p*-InSe. Із аналізу отриманих результатів досліджень (рис. 2) слідує зменшення питомого опору кристалів *p*-InSe з температурою і часу відпалу. Це підтверджують і результати роботи [4] для гетеропереходів *n*-InSe–*p*-

GaSe. Зростання I<sub>кз</sub> (таблиця 2) пов'язане зі зменшенням опору базового матеріалу *p*-InSe при відпалі, а U<sub>xx</sub> зі зменшенням концентрації дефектів у прилеглих областях гетеропереходу [5].

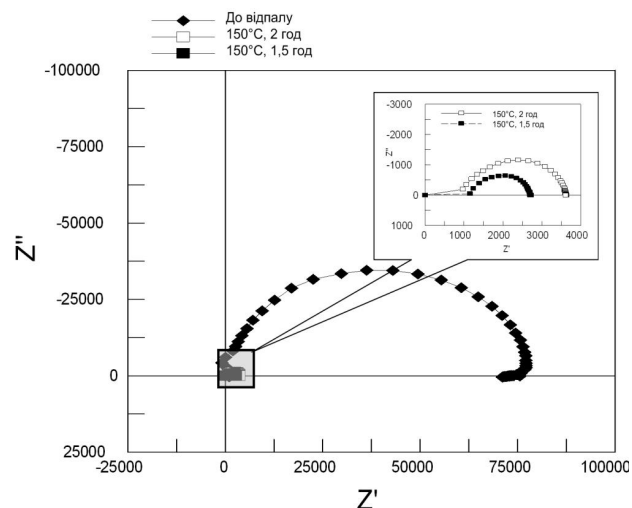


Рис. 2. Діаграма Найквіста для монокристалу *p*-InSe, виміряного вздовж кристалографічної вісі С до відпалу і при температурі відпалу 150 °С протягом 2 і 1,5 годин.

### Висновки

1. Методом АСМ досліджено стан поверхні неокиснених і окиснених поверхонь шаруватих кристалів. Показано, що окиснення при 400 °С протягом 104 годин приводить до нанотворень на поверхні *p*-InSe.
2. Досліджено вплив низькотемпературного відпалу на електричні властивості гетеропереходів *p*-InSe–*n*-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено температурні режими відпалу, при яких відбувається покращення I<sub>кз</sub> та U<sub>xx</sub>, а саме 150–200 °С протягом 3,5 годин. У даних режимах спостерігається покращення I<sub>кз</sub> на 44%, а U<sub>xx</sub> на 48%.

Таблиця 2

Встановлено температурні режими відпалу, при яких відбувається покращення I<sub>кз</sub> та U<sub>xx</sub>, а саме 150–200 °С протягом 3,5 годин. У даних режимах спостерігається покращення I<sub>кз</sub> на 44%, а U<sub>xx</sub> на 48%.

### Література

1. Катеринчук В.Н. Влияние режимов формирования собственного окисла на свойства гетеропереходов оксид–*p*-InSe. [Текст] / В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк, А.В. Заслонкин // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т.25, №13, –С. 34–36.
2. Катеринчук В.Н. Получение гетероструктур окисел–*p*-InSe с улучшенными фотоэлектрическими характеристиками. [Текст] / В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, №4, С. 417– 421.

3. Ковалюк З.Д. Исследования изотипных фоточувствительных гетероструктур (собственный окисел)-n-InSe, полученных длительным термическим окислением. [Текст] / З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, Нетяга В.В. // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т.41, №9, С. 1074–1077.
4. Ластивка Г.И. Влияние низкотемпературного отжига на спектры ЯКР и характеристики гетерофотодиодов на основе GaSe-InSe. [Текст] / Г.И. Ластивка, О.Н. Сидор, З.Д. Ковалюк, А.Г. Ходожко. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т.46, №4/5, С. 28–34.
5. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. [Текст]. Т. 1. / С. Зи. – М.: Мир, 1984. – 456 с.

*В роботі розглянуті питання визначення поліаценів у водному середовищі електрохемілюмінесцентним методом, у якому з метою підвищення чутливості визначення використано іммобілізацію поліаценів на поверхні електроду-сенсору по технології Ленгмюра-Блоджетт*

*Ключові слова: електрогенерація хемілюмінесценція, поліацени, плівки Ленгмюра-Блоджетт*

*В работе рассмотрены вопросы определения полиаценов в водной среде электрохемилуминесцентным методом, в котором с целью повышения чувствительности определения использована иммобилизация полиаценов на поверхности электрода-сенсора по технологии Ленгмюра-Блоджетт*

*Ключевые слова: электрогенерированная хемилуминесценция полиацены, пленки Ленгмюра-Блоджетт*

*The paper is devoted to the problem of polyacenes detection in aqueous medium using electrochemiluminescent method where the increase of detection sensitivity was reached using polyacenes immobilization on the sensor electrode surface by means of Langmuir-Blodgett technique*

*Keywords: electrogenerated chemiluminescence, polyacenes, Langmuir-Blodgett films*

УДК 535.37

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАЦЕНОВ В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕНГМЮР- БЛОДЖЕТТОВСКОЙ ЭЛЕКТРОХЕМИ- ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е. А. Кукоба

Аспирант

Кафедра биомедицинских электронных приборов и систем

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

пр. Ленина, 14, г. Харьков, Украина, 61166

Контактный тел.: (057) 702-03-69

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

### 1. Введение

Электрохемилуминесцентный (ЭХЛ) метод определения органических соединений, объединивший в себе достоинства люминесцентного и электрохимического методов, является одним из самых чувствительных [1]. Для уменьшения количества определяемого вещества (объема пробы) от объемных ЭХЛ-ячеек перешли к тонкослойным ячейкам, в которых расстояние между рабочим и вспомогательным электродами составляет сотни и даже десятки микрометров. Однако такое техническое решение сделало невозможным использование режима потенциостатирования рабочего электрода, требующего размещения между двумя электродами – рабочим и вспомогательным - третьего электрода сравнения, миниатюризация которого

оказалась крайне сложной задачей. Использование тонкослойного ЭХЛ-сенсора в двухэлектродном варианте резко снизило точность управления потенциалом рабочего электрода и, как следствие, избирательность определения. Другим существенным недостатком традиционного подхода является применение апротонных растворителей вместо доступной дистиллированной воды, в которой далеко не все определяемые соединения растворимы.

Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет усовершенствовать ЭХЛ метод за счет перевода определяемых веществ из анализируемого объема в ЛБ монослой на поверхности электрода-сенсора и проведения анализа исключительно в водной фазе [2].