

К. ф.-м. н. В. В. НЕТЯГА, к. ф.-м. н. В. Н. ВОДОПЬЯНОВ, к. ф.-м. н. В. И. ИВАНОВ,
И. Г. ТКАЧУК, д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК

Украина, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

ФОТОКОНДЕНСАТОР НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$

На основе слоистого полупроводника $n\text{-InSe}$ и сегнетоэлектрической соли RbNO_3 синтезирован новый наноккомпозит $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$. Полученное соединение отличается высоким коэффициентом перекрытия по емкости при освещении и обладает способностью накапливать электрический заряд. На его основе разработан фотоконденсатор, работоспособный в области частот от 10^{-1} до 10^4 Гц, для применения в оптоэлектронных системах памяти, в фотоэлектрических сенсорах, в преобразователях световой энергии и в накопителях электрической энергии.

Ключевые слова: фотоконденсатор, интеркаляция, полупроводник A^3B^6 , сегнетоэлектрик, наноккомпозит.

Известные в наше время гибридные структуры [1], в которых используется возможность генерации неравновесных фотоносителей в полупроводнике для зарядки двойного электрического слоя на границе между полупроводником и ионным проводником, созданы на основе контакта твердотельного слоистого полупроводника с жидким электролитом [2–4] или с твердой ионной солью [5]. Процессы, которые происходят в них при освещении, обусловлены протеканием тока в жидком электролите и в полупроводнике. Медленный транспорт ионов в жидком электролите обуславливает низкую частоту перезарядки электрического двойного слоя. Жидкий электролит создает сложность герметизации таких приборов и делает невозможным их использование в гибридных твердотельных нанокэлектронных устройствах. Принцип действия фотоварикапов, известных твердотельных полупроводниковых фотоэлектрических структур МДП (металл — диэлектрик — полупроводник), основан на изменении емкости в области пространственного заряда этих барьерных структур при их освещении [6]. Фоточувствительность варикапов зависит от поверхностной рекомбинации и поверхностных центров прилипания неравновесных (возбужденных в полупроводнике светом) носителей заряда. Эти устройства применяются в области частот 10^4 – 10^5 Гц как элементы оптоэлектронных модуляторов напряжения, элементов регулируемых резонансных систем, они характеризуются низкими значениями удельной электрической емкости и не применяются в низкочастотной области (меньше чем 10^2 Гц), которая является важной для функционирования преобразователей солнечной энергии.

Наиболее близким по технической сути к разработанному авторами фотоконденсатору является твердотельный полупроводниковый фотоварикап $\text{Ni} - \text{GeO} - \text{GaSe}$ [7], который характеризуется невысокими значениями удельной емкости и коэффициента перекрытия по емкости при освещении (отношение значений емкости структуры, измеренных при ее освещении и в темноте) при низких частотах электрического сигнала ($< 10^2$ Гц). Это связано с физической природой явлений, которые происходят в твердотельных полупроводниковых фотоварикапах и обуславливают изменение емкости структур при их освещении [7].

В данной работе представлена модель фотоконденсатора на основе слоистого полупроводникового монокристалла InSe , интеркалированного ионами сегнетоэлектрической соли RbNO_3 из ее расплава с высокой удельной электрической емкостью и большим коэффициентом перекрытия по освещению, работоспособного в частотном диапазоне 10^{-1} – 10^4 Гц.

Синтез композитного материала и конструкция фотоконденсатора

Полупроводниковые монокристаллы $n\text{-InSe}$ выращивались методом Бриджмена из нестехиометрической смеси компонентов ($\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$). Для изготовления разработанных устройств использовались высокоомные монокристаллы InSe , которые имели кристаллическую структуру γ -политипа, n -тип проводимости с концентрацией электронов около 10^{15} см $^{-3}$ при комнатной температуре. Из больших слитков полученных монокристаллов механическим скалыванием вдоль

слоев отделялись пластинки размером $4 \times 4 \times 0,2$ мм. Полученный образец InSe помещался в фарфоровый тигель, химически инертный к расплавленному нитрату рубидия, и выдерживался в расплаве соли RbNO_3 при температуре 370°C , которая поддерживалась автоматически высокоточным регулятором с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Длительность процесса экспонирования составляла примерно 10 мин. После внедрения ионов соли в ван-дер-ваальсовы щели InSe образец охлаждался до комнатной температуры. Схема технологической установки для интеркаляции монокристаллов $n\text{-InSe}$ приведена в [8].

На верхнюю и нижнюю поверхности (0001) нанокompозитного материала термическим распылением в вакууме осаждался тонкий (толщиной несколько десятков нанометров) слой In, который имеет высокий коэффициент пропускания для падающих на эту поверхность фотонов в области фундаментального поглощения InSe ($h\nu > 1,3$ эВ). Поверхность, на которую будет падать свет, дополнительно покрывалась золотом. Токовые выводы подпаивались к базовым плоскостям (0001) нанокompозитного материала с помощью сплава In – Ga. Структура герметизировалась компаундом со всех сторон, кроме фронтальной плоскости. Конструкция фотоконденсатора схематически представлена на **рис. 1**.

Во время измерения емкости фотопреобразователь засвечивался немодулированным белым светом. Интегральная плотность светового потока на фронтальной поверхности структуры составляла около 200 мкВт/см^2 . Измерения комплексного электрического импеданса структур проводились в герметичном боксе в сухой атмосфере, осушенной P_2O_5 . Морфология сформированных на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) InSe наноструктур RbNO_3 контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital

Instrument) в режиме периодического контакта. Измерения проводились на воздухе после скалывания пластинок с образцов изготовленного нанокompозитного материала вдоль плоскостей (0001) InSe. Частотные характеристики емкости фотоконденсаторов измерялись при комнатной температуре в темноте и при освещении с помощью измерителя электрического импеданса Solartron FRA 1255. Дифрактограмма получена на установке ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение).

Результаты исследований и их обсуждение

Из анализа результатов рентгеновских измерений полученных нанокompозитов следует, что интеркалированные образцы $\text{InSe} < \text{RbNO}_3 >$ сохраняют монокристаллическую структуру, а спектр рентгеновской дифрактограммы свидетельствует о вхождении интеркалянта в ван-дер-ваальсовы щели слоистого монокристалла InSe с увеличением параметра решетки c , равного $2,49641$ нм, и сохранением параметра $a = 0,40020$ нм. В качестве примера на **рис. 2** представлена рентгеновская дифрактограмма одного из исследованных образцов. Отсутствие дополнительных пиков свидетельствует о том, что полученный материал не содержит посторонних примесей.

На АСМ-изображениях поверхности слоев нанокompозитного образца, приведенных на **рис. 3**, видны островки RbNO_3 , которые формируют наноразмерные кольца. Высота островков не превышает ширины ван-дер-ваальсовой щели для InSe, которая составляет примерно $0,35$ нм, а средний внешний диаметр колец не превышает 50 нм. Ансамбль нанокольцев характеризуется высокой поверхностной плотностью ($10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$) в плоскости (0001) слоев кристалла.

Высокая удельная емкость исследуемого образца (**рис. 4, таблица**) при освещении ($1 - 10^4 \text{ Ф/см}^2$), которая наблюдается в диапазоне частот от 10^{-1} до 10^3 Гц, связана с малой толщиной слоя Гельмгольца в твердотельных наноионных конденсаторах, встроенных в слоистую матрицу. В объеме нанокompозитного материала создается большое количество таких наноконденсаторов, которые вносят вклад в общую электрическую емкость кристалла.

При облучении нанокompозитного образца светом из области фундаментального поглощения InSe (с энергией фотонов $h\nu > 1,3$ эВ) за счет фотовозбужденных носителей в полупроводнике увеличивается концентрация электронов на гетерограницах между ионной солью и оксидом InO_x . При этом толщина слоя Гельмгольца, которая определяет емкость наноионного конденсатора, уменьшается за счет диффузионной составляющей [9], и емкость наноионного кон-

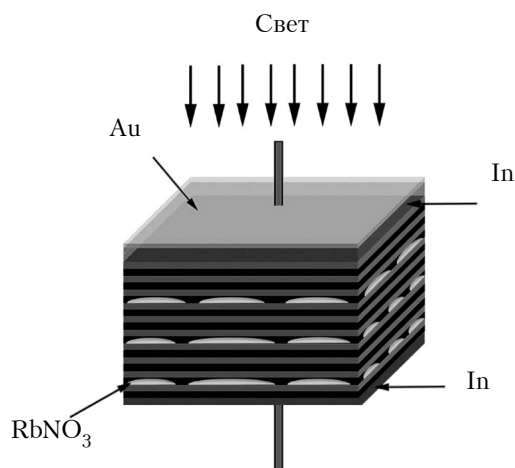


Рис. 1. Конструкция фотоконденсатора $n\text{-InSe} < \text{RbNO}_3 >$

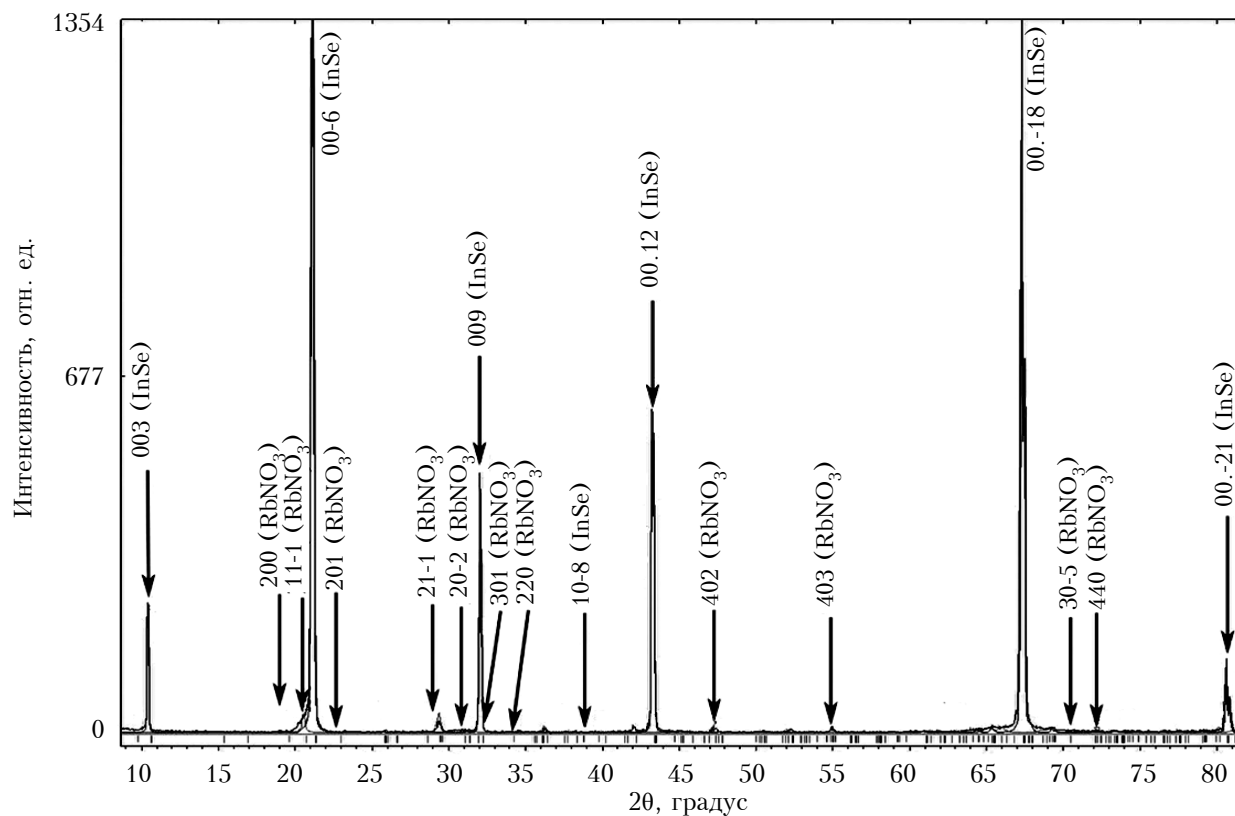


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{InSe}<\text{RbNO}_3>$, интеркалированного в расплаве RbNO_3 при температуре 370°C в течение 8 мин

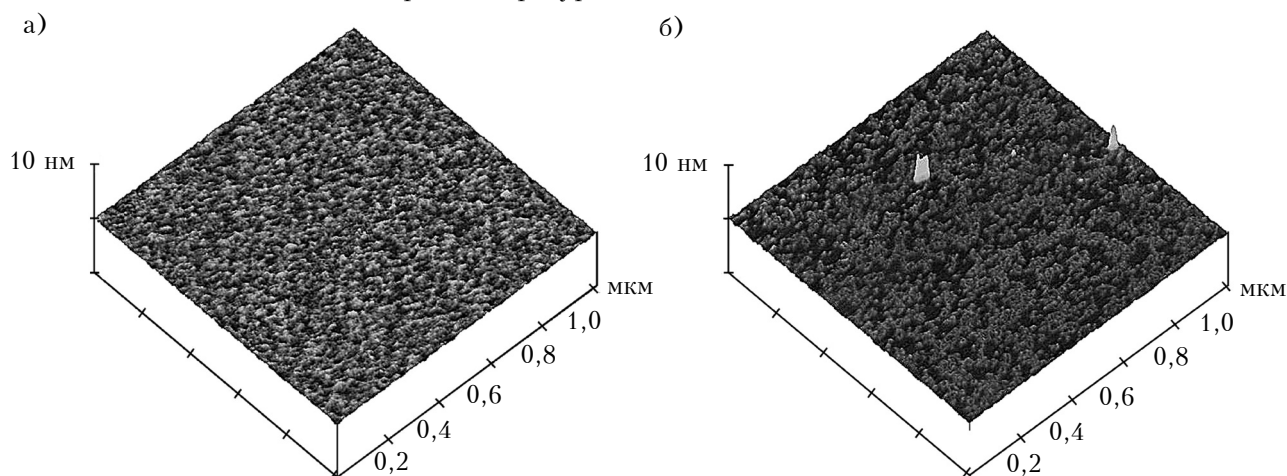


Рис. 3. АСМ-изображение ван-дер-ваальсовой поверхности нанокompозитного образца $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$, синтезированного при температуре 370°C и длительности интеркаляции ионов соли 8 мин (а) и 16 мин (б)

денсатора сильно растет, что приводит к значительному увеличению напряженности электрического поля в области наноколлец.

Вертикальный транспорт возбужденных светом носителей вдоль кристаллографической оси c в чистых слоистых кристаллах определяется энергетическим барьером, связанным с дефектами их упаковки. В условиях сильного электрического поля, которое возникает при освещении нанокompозитного материала, электроны легко преодоле-

вают этот барьер, и электрическая проводимость материала вдоль оси c растет. В классических барьерных фотопреобразователях толщина базового слоя InSe не может быть больше нескольких микрон, что связано с малой диффузионной длиной неравновесных электронов в результате их значительной рекомбинации при вертикальном транспорте вдоль оси c кристалла [10]. В рассматриваемом образце ионная соль внедряется между слоями InSe в плоскостях, которые распо-

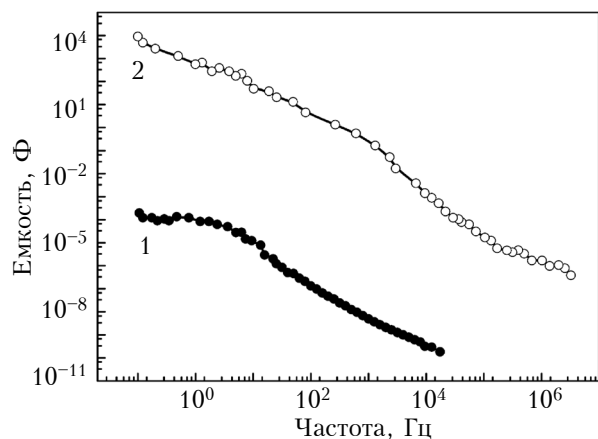


Рис. 4. Частотная зависимость электрической емкости фотоконденсатора на основе $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ при $U_{\text{см}} = 8$ В в темноте (1) и при освещении (2)

Емкость фотоконденсатора на основе $n\text{-InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ при $U_{\text{см}} = 8$ В

Частота, Гц	Емкость, Ф	Удельная емкость, $\text{Ф}/\text{см}^2$
10^{-1}	7000	$4,4 \cdot 10^4$
10^0	500	$3 \cdot 10^3$
10^1	60	$3,8 \cdot 10^2$
10^2	5	31
10^3	0,2	1,3

жены периодически вдоль этой оси на расстоянии l (десятки нанометров), что гораздо меньше диффузионной длины фотоносителей. При приложении к устройству постоянного напряжения $U_{\text{см}}$ наноионные конденсаторы, которые формируются в этих плоскостях, обеспечивают перенос электронов практически без рассеивания. При этом действительная часть комплексного импеданса $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ при освещении не зависит от частоты в исследуемом частотном диапазоне (< 10 Гц). В предложенном устройстве неравновесные фотоносители в условиях сильного поля не успевают рекомбинировать и пролетают значительно большее расстояние вдоль оси c слоистого кристалла, чем это наблюдается в классических фотопреобразователях, изготовленных на основе InSe [9]. Это позволяет увеличить толщину базового слоя полупроводникового материала и обеспечить сильное поглощение света в кристалле InSe , который характеризуется невысоким по сравнению с другими полупроводниками коэффициентом оптического поглощения ($\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$) в спектральной области

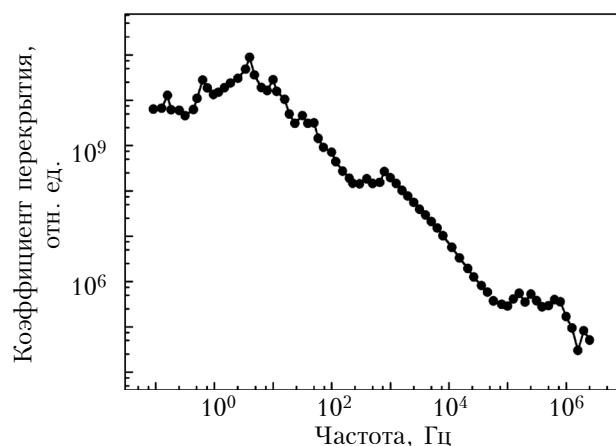


Рис. 5. Частотная зависимость коэффициента перекрытия по емкости фотоконденсатора на основе $n\text{-InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ при освещении

$h\nu > 1,3$ эВ, то есть повысить эффективность фотопреобразования и обеспечить высокий коэффициент перекрытия по емкости ($\approx 10^9$) при освещении (рис. 5).

Выводы

Таким образом, исследования показали возможность изготовления фотоконденсатора с высокой удельной емкостью на основе нового нанокompозитного материала $n\text{-InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$. Физические явления самоорганизации наноструктур с ионной проводимостью на поверхностях слоев InSe с молекулярным типом связи, которые используются при получении $n\text{-InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$, позволяют получать массивы наноразмерных 2D-включений с ионной проводимостью и с заданными геометрическими размерами, морфологией и пространственным распределением в матрице слоистого кристалла при низком уровне материальных затрат. Разработанный фотоконденсатор имеет высокую удельную электрическую емкость, большой коэффициент перекрытия по емкости при освещении, способен накапливать электрический заряд, он может быть использован в качестве низковольтного полупроводникового устройства в оптоэлектронных системах памяти, в фотоэлектрических сенсорах, в преобразователях световой энергии и в накопителях электрической энергии.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Бахтинов А. П., Водопьянов, В. Н., Ковалюк, З. Д. и др. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл) — (слоистый полупроводник) $\text{Ni}/p\text{-GaSe}$ // ФТП. — 2010. — Т. 44, №. 2. — С. 180–193.
2. Божевольнов В. Б., Яфясов А. М., Коноров П. П. Формирование гетероструктур на основе соединений

кадмий-ртуть-теллур в системе полупроводник-электролит // Прикладная физика. — 2005. — Iss. 5. — С. 98–102.

3. Колбасов Г. Я., Городынский А. В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит. — Москва: Наука, 1993.

4. Schefold J., Vetter M. Solar energy conversion at the p-InP/vanadium^{3+/2+}semiconductor/electrolyte contact a study based on differential capacitance and current-voltage data // Journal of the Electrochemical Society. — 1994. — Vol. 141, N 8. — P. 2040–2048. — <https://dx.doi.org/10.1149/1.2055057>

5. Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // Science. — 2012. — Vol. 333, N 6107. — P. 643–647. — <https://dx.doi.org/10.1126/science.1228604>

6. Зуев В. А., Попов В. Г. Фотоэлектрические МДП-приборы. — Москва: Сов. радио, 1983.

7. Меджидов А. Б., Мурадов Р. М., Мехтиева С. И., Алиев И. М. Емкостные характеристики Ni-GeO-GaSe

структур при освещении // Изв. АН Азерб., сер. ФТМН. — 2003. — Т. 23, № 2. — С. 128–134.

8. Бахтінов А. П., Водоп'янов В. М., Ковалюк З. Д. та ін. Нові нанокompозитні сегнетоелектричні матеріали шаруваті кристали $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$ та $p\text{-GaSe}<\text{RbNO}_3>$ // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2017. — Т. 15. — № 1. — С. 83–90.

9. Schimotani H., Asanuma H., Tsukazaki A. et al. Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 91, N 8. — P. 082106(1)–082106(3). — <https://dx.doi.org/10.1063/1.2772781>

10. Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide // J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 54, N 2. — P. 876–888. — <https://dx.doi.org/10.1063/1.332050>

Дата поступления рукописи
в редакцию 23.03 2018 г.

В. В. НЕТЯГА, В. М. ВОДОП'ЯНОВ,
В. І. ІВАНОВ, І. Г. ТКАЧУК, З. Д. КОВАЛЮК

Україна, Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

ФОТОКОНДЕНСАТОР НА ОСНОВІ НАНОКОМПОЗИТУ $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$

Методом інтеркаляції іонів сегнетоелектричної солі RbNO_3 із її розплаву у шаруватий монокристал InSe отримано нанокompозитний матеріал $n\text{-InSe}<\text{RbNO}_3>$, який може бути використаний для виготовлення фотоконденсатора з високою питомою ємністю. Проведено рентгенівський аналіз структури, отримано АСМ-зображення поверхні шарів, виміряно діелектричні частотні характеристики зразків.

Встановлено, що інтеркальовані зразки $\text{InSe}<\text{RbNO}_3>$ зберігають монокристалічну структуру, а спектр рентгенівської дифрактограми свідчить про входження інтеркалянта в ван-дер-ваальсові щілини шаруватого монокристалу InSe зі збільшенням параметрів кристалічної решітки. На АСМ-зображеннях поверхні шарів нанокompозитного матеріалу спостерігаються острівці RbNO_3 у вигляді нанорозмірних кілець. Висота острівців не перевищує ширини ван-дер-ваальсової щілини для InSe , яка становить $\approx 0,35$ нм, а середній зовнішній діаметр кілець близько 50 нм.

Ансамбль нанокілець в площині (0001) шарів кристалу характеризується високою поверхневою щільністю ($10^9 - 10^{10}$ см⁻²). Таким чином, при виготовленні нанокompозитного матеріалу для запропонованого фотоконденсатора використовуються фізичні явища самоорганізації наноструктур з іонною провідністю на поверхнях шарів з молекулярним типом зв'язку. Це дозволяє отримувати масиви нанорозмірних 2D-включень з іонною провідністю і з заданими геометричними розмірами, морфологією і просторовим розподілом в матриці шаруватого кристалу.

Розроблений фотоконденсатор має високу питому електричну ємність, високий (близько 10^9) коефіцієнт перекриття по ємності при освітленні (відношення значень ємності структури, отриманих за освітлення та у темноті), здатний накопичувати електричний заряд, він може бути використаний як низьковольтний напівпровідниковий пристрій в оптоелектронних системах пам'яті, в фотоелектричних сенсорах, в перетворювачах світлової енергії і в накопичувачах електричної енергії.

Ключові слова: фотоконденсатор, інтеркаляція, напівпровідник A^3B^6 , сегнетоелектрик, нанокompозит.

PHOTOCAPACITOR BASED ON NANOCOMPOSITE n -InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$

The n -InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$ nanocomposite material was obtained by the method of intercalation of the InSe layered single crystal from a melt of RbNO₃ ferroelectric salt, which can be used for the production of a high-specific capacitance photoconductor. X-ray analysis of the structure, AFM-imaging of the surface and measurement of dielectric frequency characteristics of the samples were carried out. It was found that the intercalated InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$ samples keeps the type of monocrystalline structure, and the spectrum of X-ray diffraction pattern indicates the implantation of the intercalant in the van der Waals gaps of layered InSe single crystal with an increase in the parameters of the crystal lattice.

AFM images of the surface of nanocomposite material layers show the RbNO₃ islands in the form of nanosized rings. The islands' height does not exceed the width of van der Waals gap for InSe, which is $\approx 0,35$ nm, and the average outside diameter of the rings is ≈ 50 nm. The ensemble of nanorings is characterized by a high surface density in (0001) plane of the crystal layers ($10^9 - 10^{10}$ cm⁻²). Thus, the physical phenomena of self-organization of nanostructures with ionic conductivity on the surfaces of layers with a molecular type of bond are used in the making of nanocomposite material for the proposed photoconductor. This allows us to obtain arrays of nanosized 2D inclusions with ionic conductivity and with given geometrical sizes, morphology and spatial distribution in a matrix of a layered crystal.

The developed photoconductor has a high specific electrical capacity, a high coefficient of overlapping of the capacity ($\approx 10^9$) in the light, has the ability to accumulate electric charge, it can be used as a low-voltage semiconductor device in optoelectronic memory systems, in photoelectric sensors, in light energy converter and in the storage of electric energy.

Keywords: photocapacitor, intercalation, III–VI semiconductor, ferroelectric, nanocomposite.

REFERENCES

1. Bakhtinov A.P., Vodopyanov V.N., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Lytvyn O.S. Electrical properties of hybrid (ferromagnetic metal) – (layered semiconductor) Ni/ p -GaSe structures. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, iss. 2, pp. 171-183. <https://dx.doi.org/10.1134/S1063782610020077>
2. Bozhevol'nov V.B., Yafyasov A.M., Konorov P.P. [Formation of heterostructures based on cadmium-mercury-tellurium compounds in a semiconductor-electrolyte system]. *Prikladnaya Fizika*, 2005, iss. 5, pp. 98-102 (Rus)
3. Kolbasov G.Ya., Gorodyskii A.V. *Protsessy fotostimulirovannogo perenosa zaryada v sisteme poluprovodnik-elektrolit* [Processes of photostimulated charge transfer in a semiconductor-electrolyte system]. Moscow, Nauka, 1993, 190 p. (Rus)
4. Schefold J., Vetter M. Solar energy conversion at the p -InP/vanadium^{3+/2+}semiconductor/electrolyte contact: a study based on differential capacitance and current-voltage data. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, vol. 141, no. 8, pp. 2040-2048. <https://dx.doi.org/10.1149/1.2055057>
5. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, vol. 333, no. 6107, pp. 643-647. <https://dx.doi.org/10.1126/science.1228604>
6. Zuev V.A., Popov V.G. *Fotoelektricheskie MDP-pribory* [Photoelectric MIS devices]. Moscow, Sov. radio, 1983, 175 p. (Rus)
7. Medzhidov A.B., Muradov R.M., Mekhtieva S.I., Aliev I.M. [Capacitive characteristics of Ni-GeO-GaSe structures under illumination]. *Izv. AN Azerb., ser. FTMN*, 2003, vol. 23, no. 2, pp. 128-134. (Rus)
8. Bakhtinov A.P., Vodopyanov V.M., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Tkachuk I.G. [New nanocomposite ferroelectric materials-layered crystals of n -InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$ and p -GaSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$]. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2017, vol. 15, no. 1, pp. 83-90. (Ukr)
9. Schimotani H., Asanuma H., Tsukazaki A., Ohtomo A., Kawasaki M., Iwasa Y. Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 8, pp. 082106(1)-082106(3). <https://dx.doi.org/10.1063/1.2772781>
10. Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide. *J. Appl. Phys.*, 1983, vol. 54, no. 2, pp. 876-888. <https://dx.doi.org/10.1063/1.332050>

Описание статьи для цитирования:

Нетьага В. В., Водопьянов В. Н., Иванов В. Н., Ткачук И. Г., Ковалюк З. Д. Фотоконденсатор на основе наноконкомпозита n -InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2018, № 2, с. 3–8. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.2.03>

Cite the article as:

Netyaga V. V., Vodopyanov V. N., Ivanov V. I., Tkachyuk I. G., Kovalyuk Z. D. Photocapacitor based on nanocomposite n -InSe $\langle$ RbNO₃ $\rangle$. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2018, no. 2, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.2.03>