

Слоистый In_2Se_3 на поверхности $\text{Si}(111)$ с гистерезисами температурной зависимости сопротивления

Пономарев С.А.^{1,2}, Миронов А. Ю.¹, Роголо Д.И.¹

¹ ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

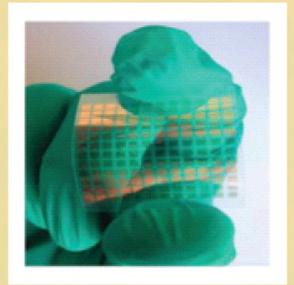
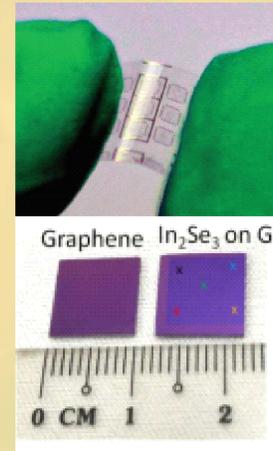
Слоистые материалы и перспективы их использования

Изучение новых слоистых двумерных материалов, в частности In_2Se_3 , является динамично развивающейся областью физики конденсированного состояния. Разнообразные свойства двумерных материалов обеспечивают перспективность их использования для создания электронных и оптоэлектронных устройств следующего поколения. Благодаря разнообразным свойствам зонной структуры двумерные материалы обладают высокой эффективностью поглощения в широком спектральном диапазоне, а атомарная тонкость (1 нм и менее) двумерных материалов обеспечивает высокую механическую гибкость, позволяющую создавать гибкие гетероструктуры.

Хорошим примером слоистых двумерных материалов являются халькогениды металлов. Например, двумерные халькогениды металлов, такие как Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , с ширинами запрещенных зон от 0.45, 0.35, 0.21 эВ соответственно, являются многообещающими кандидатами для создания на их основе инфракрасных фотоприемников. Кроме того, как прогнозируют, демонстрируются гибридные гетероструктуры на основе этих двумерных дихалькогенидов металлов для приложений ИК-детектирования, состоящие из 0D квантовых точек (КТ) или наночастиц, 1D нанопроводов, 2D наноструктур и 3D полупроводников.

Как пример, показан GaSe детектор. Помимо жестких подложек, 2D GaSe были продемонстрированы также на гибких прозрачных подложках. Например, на рисунках справа сверху представлены изображения массива светочувствительных элементов GaSe на слюдяной подложке с высокой прозрачностью и гибкостью.

Исходя из разобранных примеров, 2D-материалы, и, в частности, слоистый селенид индия представляет интерес из-за перспективности с точки зрения создания на его основе солнечных ячеек, фотодетекторов работающих в диапазоне от УФ до ближнего ИК диапазона, напоминающих устройств с фазовым переходом, однако, актуальной проблемой интеграции гетероструктур с кремниевой электроникой является поиск способов выращивания пленок In_2Se_3 с требуемой кристаллической структурой (фазой) и свойствами на кремниевой подложке.

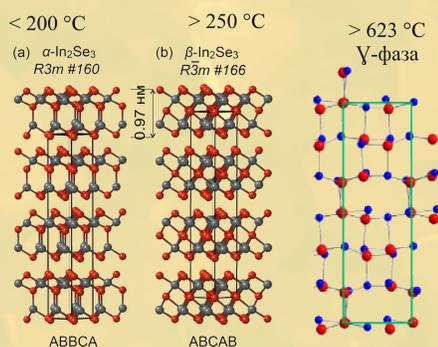


Sock M., Sherman J., et al. nano Lett. 18, 10, 6340–6346, (2018)
Zhibin Y., Jianhua H., Adv. Mat. Tech. 4, 8, 1900108 (2019)
Fakun W., Yue Z., et al. Small 15, 1901347, (2019)

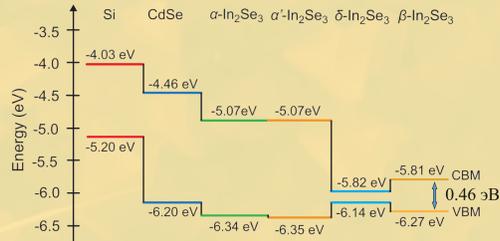
Фазы In_2Se_3 , стабильные при нормальных условиях

На данный момент известно порядка 10 существующих фаз In_2Se_3 . Однако, учитывая стабильность фаз в нормальных условиях и известные электрофизические свойства, наибольший интерес с точки зрения применения в различных технологических приложениях, представляют следующие двумерные фазы, структуру и обозначение которых вы видите на рисунке слева внизу.

α -фаза формируется при температуре ниже 200 °С, β -фаза начинает формироваться при температуре от 250 °С, при том при температуре около 200 °С происходит обратимый фазовый переход из α в β -фазу (При повышении T). γ -фаза формируется при температуре > 623 °С. Они могут существовать и после охлаждения материала до комнатной температуры. Остальные фазы, как правило, высокотемпературные и не устойчивы в нормальных условиях. На рисунке внизу справа показаны *ab-initio* расчеты ширины запрещенных зон для разных фаз In_2Se_3 относительно уровня вакуума.



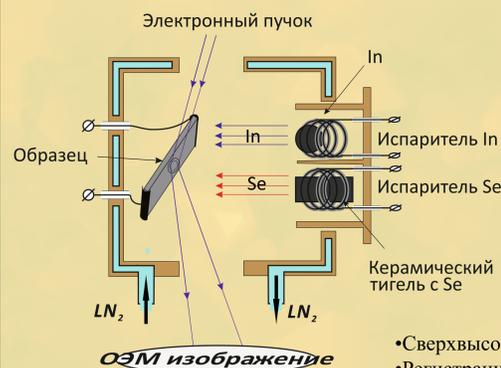
Атомная структура различных фаз In_2Se_3



ab initio расчеты ширины запрещенных зон In_2Se_3 относительно уровня вакуума

Nilanthy B., Elisabeth D St., et al. 2D Mater. 5, 035026 (2018)
Wei Li, Fernando P. Sabino, Phys. Rev. B 98, 165134 (2018)

Сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ)

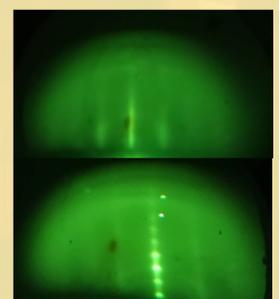


Сверхвысоковакуумный отражательный электронный микроскоп (СВВ ОЭМ) на базе JEM-7A

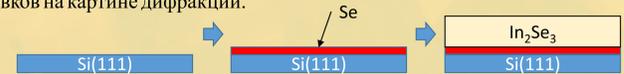
- Сверхвысоковакуумные условия
- Регистрация *in situ* картин ДБЭО
- Регистрация *in situ* электронно-микроскопических изображений

С помощью данного метода и изученной литературы была реализована методика ван-дер-ваальсового роста слоистого In_2Se_3 в колонне ОЭМ. Было выращено несколько пленок на поверхности $\text{Si}(111)$. Методика заключалась в:

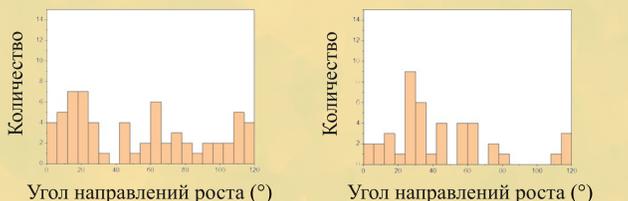
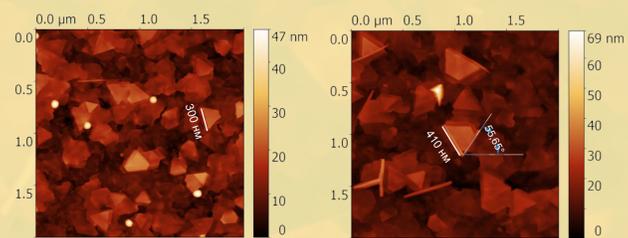
- Чистке поверхности путем отжига при 1300 °С 5 мин
- Калибровка соотношения In/Se в диапазоне 1/6-1/3.
- Удаление сверхструктуры 7×7 с поверхности $\text{Si}(111)$ путем осаждения 1/3 МС индия при 450 °С,
- Отжиг при 600 °С, для получения чистой поверхности без сверхструктуры 7×7
- Пассивация поверхности $\text{Si}(111)$ халькогеном (Se) при температуре подложки 100 °С.
- Чистка от аморфного слоя селена путем нагрева до 100 °С
- Осаждение аморфного слоя селена и индия, количественно равным 1 пента-слою материала.
- Рост слоистого In_2Se_3 при 400 °С с продолжающимся осаждением индия и селена
- Прекращение эксперимента при обнаружении образования 3D островков на картине дифракции.



Картинки ДБЭО при послойном двумерном росте и появление множественных трехмерных рефлексов при росте 3D фазы



АСМ изображения пленок In_2Se_3

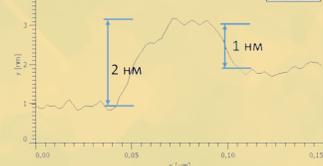
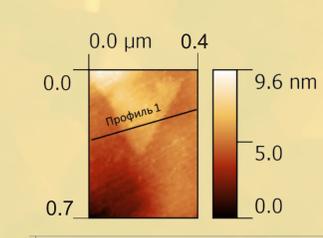


Угол направлений роста (°)

0.02 нм/с, толщина 8 нм, средний латеральный размер островков 300 нм, среднее расстояние между островками 300 нм

Угол направлений роста (°)

0.0067 нм/с, толщина 12 нм, средний латеральный размер островков 410 нм, среднее расстояние между островками 600 нм



Профиль образца с меньшей концентрацией островков, полученный методом АСМ, высота ступеней порядка 1 нм соответствует структуре слоистого In_2Se_3

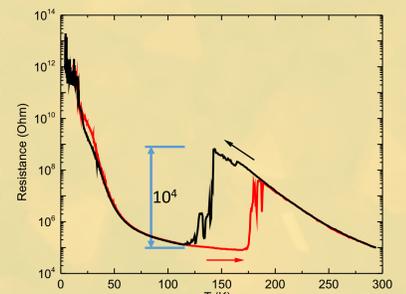
Увеличение латеральных размеров 3D островков и расстояния между ними при уменьшении скорости осаждения материалов демонстрирует увеличение упорядоченности доменов пленки In_2Se_3 .

Выводы

- 1.) Выращены полупроводниковые пленки In_2Se_3 со слоистой структурой (высота ступени 1 нм) и холмистой морфологией поверхности:
 - Диапазон толщин: 3-12 нм
 - Диапазон шероховатостей: ± 1 нм
 - Латеральные размеры: 410 нм (с расстоянием между островками порядка 600 нм), и 300 нм (с расстоянием между островками порядка 310 нм).
- 2.) Уменьшение скорости осаждения материалов с соблюдением их количественных пропорций увеличивает латеральные размеры островков на ~25 %, уменьшает их концентрацию и улучшает монокристалличность пленки.
- 3.) Обнаружено 2 гистерезиса сопротивления в области температур 20-40 К и 120-180 К. В области 120-180 К обнаружен переход из низкоомной в высокоомную фазу с увеличением сопротивления на 10^4 Ом.

Температурная зависимость сопротивления

Температурная зависимость сопротивления пленки образца с высокой концентрацией островков с толщиной пленки 8 нм и ростовой скоростью 0.02 нм/с по двухконтактной методике. При понижении температуры, и следующем ее повышении обнаружен гистерезис со скачком сопротивления на 4 порядка, что, соответствует фазовому переходу.



Из данного графика была получена зависимость концентрации свободных носителей для области собственной проводимости. Наклон данной кривой позволил определить ширину запрещенной зоны полученной пленки, составившей 0.53 эВ, что согласуется с шириной запрещенной зоны β - фазы, равной 0.53 эВ.

Wei Li, Fernando P. Sabino, Phys. Rev. B 98, 165134 (2018)

-5.81 eV CBM
0.46 эВ
-6.27 eV VBM

