

УДК 538.975

Собственный окисел селенида индия в условиях сорбции паров воды

С. И. Драпак, С. В. Гаврилюк, З. Д. Ковалюк, О. С. Литвин

На основе рентгенодифрактометрических исследований, а также исследований с помощью атомного силового микроскопа показано, что результатом длительного хранения слоистого селенида индия InSe на воздухе является формирование слоя собственного окисла, который может представлять собой диэлектрическую матрицу Se_2O_5 с включениями наноразмерных частиц металлического индия или смесь In_2O_3 , $In(OH)_3$ и $In_2(SeO_3)_3 \cdot 2H_2SeO_3 \cdot H_2O$. Рассмотрена возможность использования обоих типов окислов в качестве активных элементов датчиков влажности воздуха.

PACS: 81.65.Mq; 81.05.Y; 87.64.Fb; 87.64.Dz; 83.85.Gk

Ключевые слова: селенид индия, собственный окисел, сенсоры.

Введение

Селенид индия InSe принадлежит к широкому классу слоистых полупроводников и является перспективным материалом для использования в качестве основы различного типа оптоэлектронных устройств [1—3]. Фотодиоды для ближней ИК-области спектрального диапазона на основе InSe рекомендованы к использованию в условиях повышенной радиации [4].

Анизотропия сил связей в слоистом селениде индия (связь атомов внутри слоя сильная, преимущественно ковалентная с некоторой долей ионной, а между слоями — слабая, типа ван-дер-ваальсовой) позволяет путем скола легко получать пластины с атомарно-зеркальной поверхностью (плотность “оборванных связей” не превышает 10^{10} см² [5]). Это обстоятельство стимулирует использование InSe в качестве подложек для формирования квантовых точек [6], выращивания фуллеренов [7], структурированных пленок биополимеров [8], а также для “ван-дер-ваальсовой эпитаксии” [9].

Результаты исследования структуры и химического состава собственного окисла (Ox), формирующегося на поверхности InSe в результате температурного воздействия на полупроводниковые подложки в воздушной атмосфере, достаточно широко представлены в литературе [10—15]. В соответствии с этими данными отжиг InSe на воздухе приводит к образованию на поверхности полупроводника прозрачных проводящих пленок Ox, которые состоят из: различных политипов In_2Se_3 при температуре окисления 300—420 °C; In_2Se_3 , $In_2(SeO_4)_3$ и In_2O_3 при 420—600 °C и In_2O_3 при температуре больше 600 °C. В работе [16] показано, что химический состав Ox зависит не только от температуры, при которой производится оксидирование полупроводниковых подложек, но и от времени выдержки InSe на воздухе при фиксированных значениях температуры.

Интерес к исследованиям Ox обусловлен возможностью использования гетероструктур Ox—InSe в качестве фотодетекторов [17], фотодиодов [18], датчиков линейно-поляризованного излучения [2], солнечных элементов [19], а структур Ox—InSe—Ox — в качестве фототранзисторов [20].

Считается, что поверхность InSe (0001), полученная путем скола, является совершенной не только в геометрическом смысле, но и в смысле инертности к сорбции сторонних атомов (молекул) из атмосферы [5]. Более того, согласно [10—15] даже термическое воздействие при температуре ≤ 300 —320 °C в воздушной атмосфере не приводит к фазовым превращениям на поверхности InSe. Тем не менее, электрические свойства фоточувствительных гетероструктур на основе селенида

Драпак Степан Иванович, научный сотрудник.

Ковалюк Захар Дмитриевич, старший научный сотрудник. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. НАН Украины, Черновицкое отделение, г. Черновцы, Украина. E-mail: sdrapak@ukr.net

Гаврилюк Степан Васильевич, доцент.

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, г. Черновцы, Украина.

Литвин Оксана Степановна, старший научный сотрудник.

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев, Украина.

Статья поступила в редакцию 15 мая 2010 г.

индия, изготовленных методами, исключаящими взаимную диффузию контактирующих материалов, в ряде случаев не могут быть интерпретированы без учета тонкого диэлектрического зазора на границе раздела [21, 22]. И действительно обнаружено, что в процессе длительного хранения в нормальных условиях поверхность скола InSe (0001) претерпевает видимые изменения. Так, уже через 2,5—4 года на поверхности полупроводниковых подложек появляются хаотически расположенные отдельные участки, имеющие различную форму и размеры (площадью до 4—8 мм²), со сформировавшимися пленками Ох. Спектры отражения таких пленок содержат интерференционные максимумы и минимумы в видимой области спектрального диапазона. Длительная выдержка образцов (полупроводниковая подложка—пленка Ох) в дистиллированной воде (4—6 недель) или еще более длительная выдержка на воздухе (12—15 лет) приводит к изменению как внешнего вида Ох (Ох приобретает вид матового налета), так и его химического состава.

В данной работе представлены результаты рентгеновских исследований и исследований морфологии поверхности собственного окисла, возникающего на поверхности скола InSe (0001) в результате длительного хранения полупроводниковых подложек в воздушной атмосфере. Рассмотрена также возможность применения Ох в качестве активного элемента датчиков влажности.

Образцы и методика эксперимента

Для исследований использовались кристаллы γ -политипа селенида индия n -типа проводимости, выращенные методом Бриджмена из нестехиометрического состава $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$ с концентрацией свободных носителей заряда $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением в направлении, перпендикулярном слоям $\rho_{\text{InSe}} \sim 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при 300 К. Образцы, полученные путем скола в виде плоскопараллельных пластин различной формы и толщины (1—10 мм), хранились в условиях, близких к нормальным (т. е. комнатная температура, относительная влажность воздуха RH = 50—80 %).

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu—K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $8^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ с шагом сканирования $0,05^\circ$. Идентификация дифракционных линий, соответствующих компонентам Ох, возникающего на поверхности InSe, проводилась по таблицам JCPDS [23].

Морфология поверхности пленок Ох изучалась с помощью атомного силового микроскопа (AFM) Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (фирма Digital Instruments). Толщина пленок собственного Ох оценивалась с помощью лазерного эллипсометра ЛЭМ-2 и составляла $d_{\text{Ox1}} = 0,305 \pm 0,025$ и $d_{\text{Ox2}} = 1,28 \pm 0,13$ мкм для тонких интерференционных пленок Ох, образующихся на поверхности полупроводниковых подложек, которые хранились на воздухе на протяжении 2,5—4 лет, и для Ох в виде матового налета (образцы хранились не менее 15 лет), соответственно.

Электрические свойства пленок Ох исследовались в структурах “металлический контакт—Ох—InSe”. В качестве токовыводящих контактов как со стороны Ох, так и со стороны n -InSe использовался In. Непосредственно перед нанесением металлического контакта со стороны, противоположной слою исследуемого Ох, полупроводниковая подложка скалывалась. Вольт-фарадные характеристики (в диапазоне напряжений $U = \pm 10 \text{ В}$) и частотные зависимости емкости C (в частотном интервале $f = 100 \text{ Гц} \text{—} 35 \text{ МГц}$) структур In—Ох—InSe измерялись с помощью универсального RCL-метра E7-11 и измерителя добротности E4-7. Амплитуда тестирующего сигнала составляла 50 мВ. Методика исследования электрических свойств подзатворного слоя диэлектрика и удельного поверхностного сопротивления материалов при изменении относительной влажности воздуха RH детально изложена в работах [24, 25].

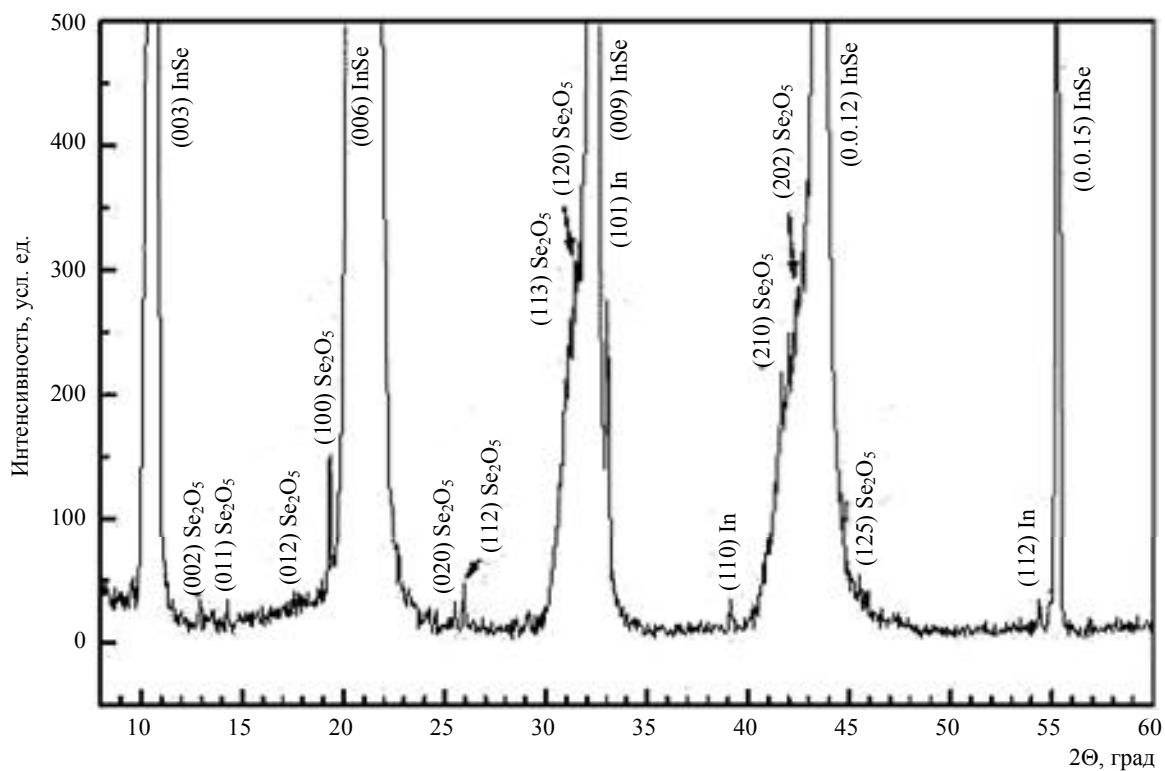
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, *a*, тонкие интерференционные пленки Ох, формирующиеся на поверхности скола полупроводниковых пластин InSe, которые хранились на воздухе на протяжении 2,5—4 лет, состоят из селената селенила Se_2O_5 моноклинной сингонии с включениями частиц металлического индия тригональной сингонии. Средний размер частиц In в пленках Se_2O_5 оценивали по дифракционному максимуму (110), конкретно по формуле Шерера [26]

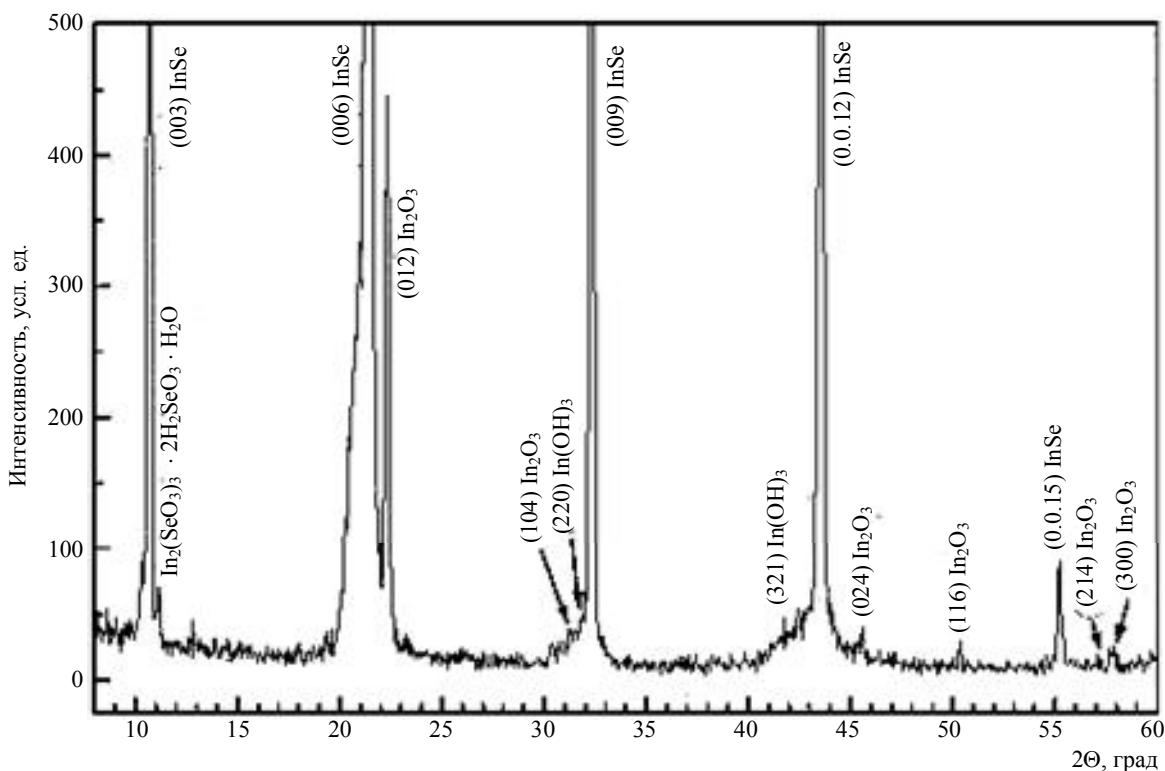
$$L_{(110)} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{(110)} - \cos\theta_{110}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновских лучей, а линейное уширение линии (110) $\beta_{(110)}$ задается известным уравнением

$$\beta_{(110)}^2 = B^2 - b^2. \quad (2)$$



a



б

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы собственного окисла на поверхности скола селенида индия (0001). Полупроводниковые подложки хранились на воздухе при комнатной температуре на протяжении 2,5—4 (a) и 20 лет (б)

В формуле (2) B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b . Эталонном для внесения поправки на геометрию рентгено съемки b служил кристаллический индий. Для

различных образцов пленок Ox на поверхности $InSe$ значения $L_{(110)}$ находятся в пределах 17—21 нм. На рис. 2, a представлено трехмерное изображение фрагмента поверхности окисной пленки,

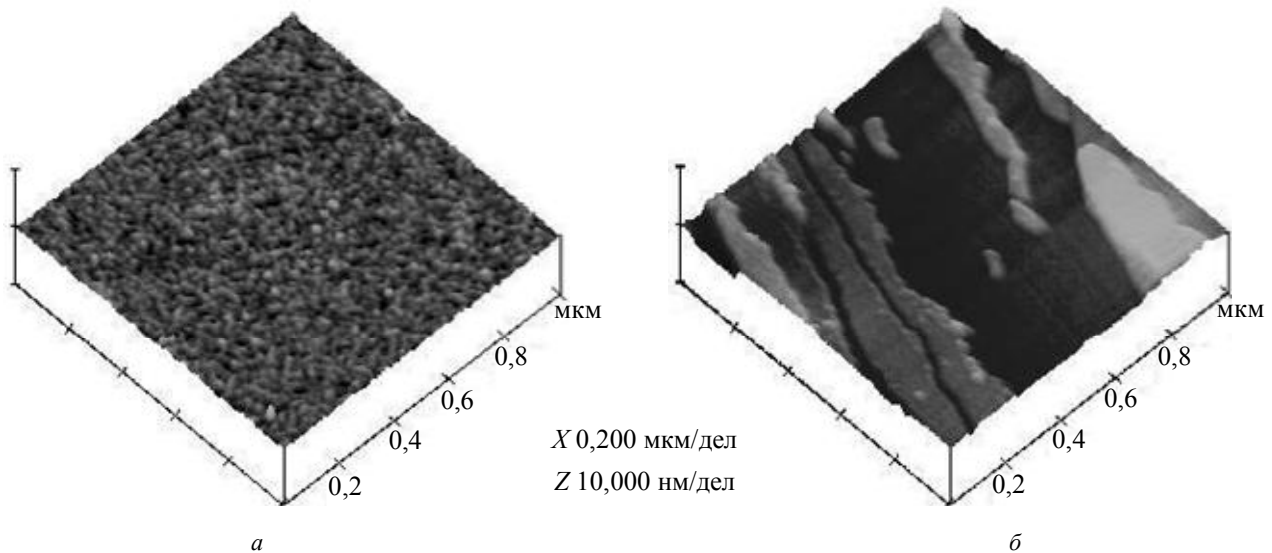


Рис. 2. Трехмерное (3D) АСМ-изображение поверхности собственного окисла, образовавшегося на поверхности скола InSe (0001) в результате хранения полупроводниковой подложки на воздухе при комнатной температуре на протяжении 2,5—4 (а) и 20 лет (б)

сформированной на поверхности скола слоистого InSe. Как видно из этого рисунка, естественные нанобразования на поверхности пленок Oх имеют вертикальные и латеральные размеры $Z = 0,14—0,92$ и $X = 5,3—31,7$ нм, соответственно. Средний латеральный размер естественных образований на поверхности пленок Oх $X = 18,5$ нм хорошо согласуется с величиной $L_{(110)}$, определенной из рентгеновских исследований.

По оценкам, сделанным из измерений вольт-амперных характеристик структур In—Oх—InSe, удельное сопротивление пленок Oх ρ_{Ox} значительно превышает удельное сопротивление полупроводниковой подложки ρ_{InSe} и является величиной

порядка $\rho_{Ox} \sim 10^{11}$ Ом·см при комнатной температуре и относительной влажности воздуха RH = 70—75 %. Как видно из рис. 3 (кривая 1), эффективная емкость структур In—Oх—InSe практически не зависит от величины и полярности напряжения смещения. Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии области пространственного заряда в полупроводниковой подложке [27] и, в простейшем варианте, при интерпретации частотных зависимостей емкости и проводимости (результаты исследований готовятся к публикации), позволяет рассматривать гетерокontakt Oх—InSe как двухслойный материал, который находится между двумя металлическими электродами [28].

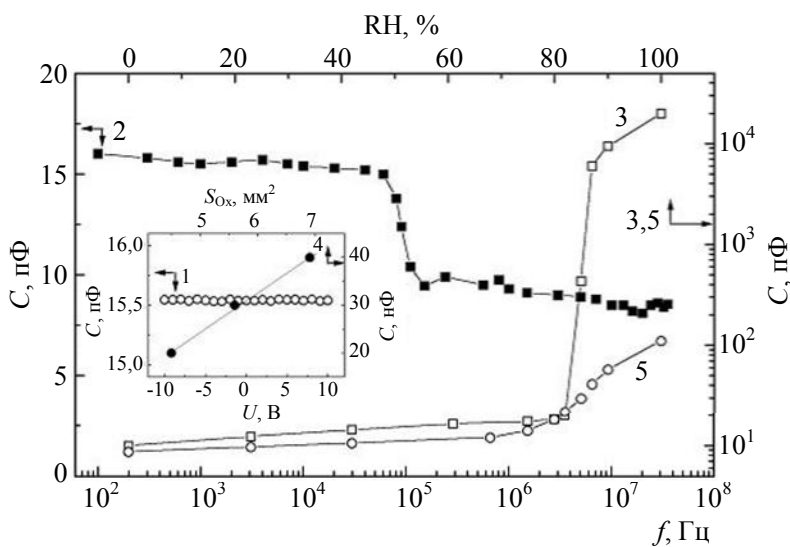
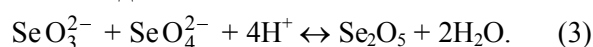


Рис. 3. Характеристики собственного окисла:

1 — вольт-фарадная характеристика (измеренная на частоте $f = 1$ кГц); 2 — частотная зависимость емкости C ; 3 — зависимость электрической емкости C от относительной влажности воздуха RH на частоте $f = 1$ кГц структуры In—Oх—InSe с толщиной пленки собственного окисла, состоящего из Se_2O_5 с включениями частиц индия, $d_{Ox1} = 0,3$ мкм; Площадь металлического электрода на поверхности Oх $S_M = 0,68$ мм², площадь пленки Oх на поверхности скола InSe (0001) $S_{Ox} = 4,5$ мм², толщина полупроводниковой подложки $d_{InSe} = 24$ мкм; 4 — электрическая емкость структуры In—Oх—InSe (Oх состоит из Se_2O_5/In , $d_{Ox1} = 0,3$ мкм, $S_M = 0,68$ мм², $d_{InSe} = 24$ мкм) на частоте $f = 1$ кГц от площади Oх S_{Ox} при RH = 100 %; 5 — зависимость электрической емкости C структуры In—Oх—InSe на частоте $f = 1$ кГц с толщиной слоя Oх, состоящего из In_2O_3 , $In(OH)_3$ и $In_2(SeO_3)_3 \cdot 2H_2SeO_3 \cdot H_2O$, $d_{Ox2} = 1,3$ мкм от относительной влажности воздуха RH, $S_M = 1,32$ мм², $S_{Ox} = 8,35$ мм², $d_{InSe} = 0,1$ мм, $T = 288$ К

Известно, что оксиды селена являются сорбентами влаги из окружающей среды [29]. На рис. 3 (кривая 3) представлена типичная зависимость эффективной емкости C структур In—Ox—InSe от относительной влажности воздуха, т. е. градуировочная кривая сенсора. Ее качественный вид (достаточно слабая зависимость C от RH в диапазоне от 0 до 80 % и резкий рост C при RH > 80 %) сходен с таковым для целого ряда сорбционно-емкостных датчиков влажности, например для структур металл—диэлектрик—полупроводник с подзатворным слоем из сульфатсодержащего ароматического полиамида [24]. Значительное возрастание электрической емкости при RH > 80 % согласно [24] связано с поверхностным растеканием заряда, т. е. с эффективным увеличением площади электрода на поверхности диэлектрической пленки, причем учесть эффект количественно не представляется возможным. И действительно, емкость структур In—Ox—InSe при RH = 100 % является величиной, пропорциональной площади S_{Ox} пленок Ox при фиксированной площади металлического контакта S_M (см. рис. 3 кривая 4). При перемещении структур из ячейки с RH = 0 % в ячейку с RH = 100 % (и наоборот) время установления равновесных значений емкости не превышает 2,5 мин. Достаточно хорошее быстроедействие пленок Ox следует, прежде всего, связать не с “медленными” механизмами поляризации (незначительное понижение емкости в частотном интервале $f = (0,6—1,5) \cdot 10^5$ Гц (см. рис. 3 кривая 2)), определяющими свойства как самих пленок Ox, так и селенида индия (реальные кристаллы InSe содержат различного типа дефекты, в том числе и неоднородности, которые могут достигать микронных размеров [1, 30]), а со скоростью протекания химических реакций на поверхности и в объеме Ox. Взаимодействие Se_2O_5 с водой сопровождается образованием средней по силе селенистой

кислоты H_2SeO_3 и сильной — селеновой H_2SeO_4 . Селеновые кислоты также являются сорбентами влаги из воздушной атмосферы. Растворение H_2SeO_4 в воде происходит с выделением настолько большого количества тепла, что раствор может закипеть [29]. Повышение температуры приводит к уменьшению сорбции и испарению молекул воды из раствора. При этом результатом процесса нейтрализации сильной селеновой кислоты более слабой селенистой кислотой, которая существует только в форме $SeO(OH)_2$ и характеризуется наличием слабо выраженной основной функции, является образование Se_2O_5 [29]. В работе [31] уравнение равновесия, которое имеет место при взаимодействии селената селенила с H_2O , представлено в виде



С точки зрения термодинамики повышение температуры системы из-за образования селенистых кислот и их взаимодействия с водой (левая часть уравнения (3)) смещает ее равновесие в сторону эндотермической реакции (закон Вант-Гоффа), т. е. в сторону образования Se_2O_5 и H_2O (образование 1 моля Se_2O_5 и 2 молей H_2O сопровождается поглощением ~ 170 КДж [29] — правая часть уравнения 3). В свою очередь, понижение температуры приводит к увеличению сорбции молекул воды из воздуха и смещению равновесия в сторону экзотермической реакции — образованию селеновых кислот и их растворению в воде (левая часть уравнения 3). При этом для H_2SeO_4 характерна медленность проявления ее окислительного действия, из-за чего в ряде случаев окислительно-восстановительные процессы практически не протекают [29] (наблюдаются включения частиц In в матрице Se_2O_5). На рис. 4 (кривые 1—3) представлены зависимости удельного поверхностного сопротивления пленок Ox ρ_{sur} от RH воздуха.

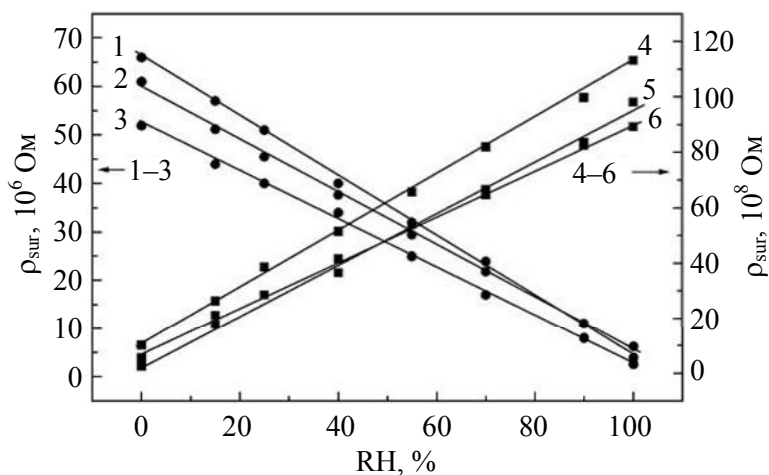


Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_{sur} пленок Ox (кривые 1—3 — различные образцы), состоящих из Se_2O_5 с включениями частиц In, и слоя Ox (кривые 4—6 — различные образцы), состоящего из In_2O_3 , $In(OH)_3$ и $In_2(SeO_3)_3 \cdot 2H_2SeO_3 \cdot H_2O$, от относительной влажности воздуха RH, $T = 288$ К

Как видно из этого рисунка, ρ_{sur} линейно уменьшается с увеличением относительной влажности воздуха во всем диапазоне $RH = 0\text{—}100\%$. Время установления равновесных значений ρ_{sur} так же, как и для зависимости емкости C структур In—Ox—InSe от относительной влажности воздуха, не превышает 2,5 мин при изменении RH от 0 до 100 % и обратно (рис. 5 кривые 1, 2).

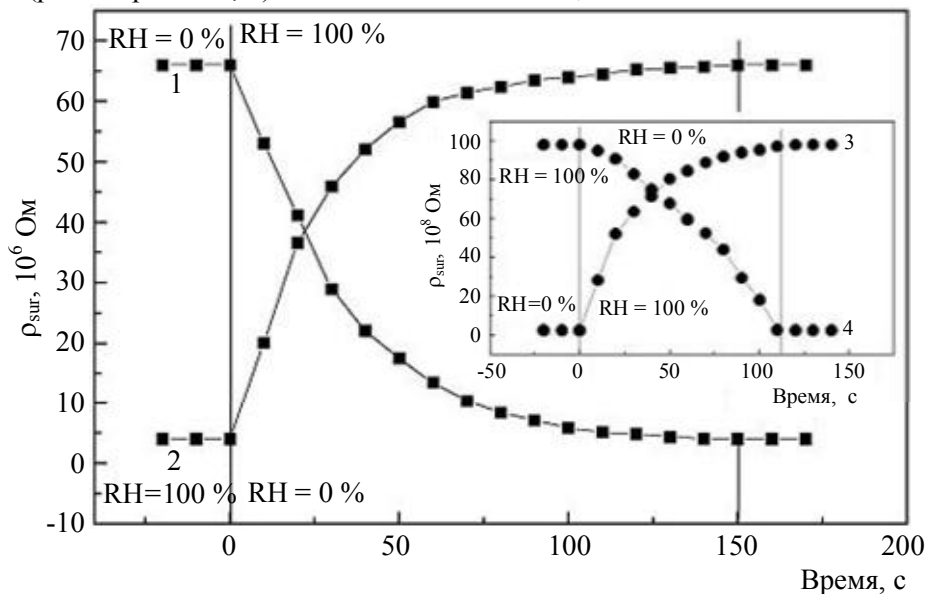


Рис. 5. Кинетика сорбции (кривые 1 и 3) и десорбции (кривые 2 и 4) паров воды пленкой собственного окисла (кривые 1 и 2), состоящей из Se_2O_5 с включениями частиц In , и слоем Ox (кривые 3 и 4), состоящим из In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $T = 288 \text{ K}$

Как правило, удельное поверхностное сопротивление является большей величиной, чем удельное сопротивление материала [28]. Однако для пленок ρ_{Ox} значительно превышает величину ρ_{sur} . Это обстоятельство может быть обусловлено целым рядом причин, среди которых можно выделить следующие:

наличие обогащенного основными носителями заряда приповерхностного слоя [28];

увеличение общей проводимости в приповерхностном слое пленок Ox за счет увеличения ионной составляющей;

многократную рекристаллизацию Se_2O_5 из раствора.

В последнем случае процессы растворения и рекристаллизации Se_2O_5 из водного раствора более активно протекают на поверхности пленки, чем на границе раздела Ox—InSe . Поэтому структура и, как следствие, свойства пленок Ox в той части, которая соприкасается с воздухом, может отличаться от таковой в той части, которая находится ближе к полупроводниковой подложке.

Как свидетельствуют рентгеновские исследования, хранение образцов InSe со сформирован-

ными пленками Ox , представляющими собой диэлектрическую матрицу с включениями частиц металла ($\text{Se}_2\text{O}_5\text{—In}$), в воздушной атмосфере с пониженной концентрацией влажности ($RH < 50\%$) не приводит к изменению химического состава Ox даже через 12—15 лет. Напротив, длительная выдержка образцов в дистиллированной воде (6—8 недель) или еще более длительная на воздухе с

$RH = 50\text{—}80\%$ (8—10 лет) с уже сформированными пленками Ox , состоящими из Se_2O_5 и In , приводит не только к изменению внешнего вида поверхности Ox , но и к изменению его химического состава. Как видно из рис. 1, б, такой Ox представляет собой смесь оксида In_2O_3 (тригональная сингония, пространственная группа $R\text{-}3c$) и гидроксида $\text{In}(\text{OH})_3$ (кубическая сингония, пространственная группа $Rn\ 3m$) индия, а также $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поверхность такого Ox имеет вид горных гряд или плато, которые возвышаются над остальной частью собственного окисла на 1,11—1,88 нм (см. рис. 2, б). Удельное сопротивление Ox , имеющего вид матового налета ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), является величиной порядка $\rho_{\text{Ox}} \sim 10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ при комнатной температуре и относительной влажности воздуха $RH = 70\text{—}75\%$. Как свидетельствуют исследования, вольт-фарадные характеристики, частотные зависимости емкости, а также зависимость емкости от RH воздуха структур In—Ox—InSe с Ox , состоящим из In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, качественно аналогичны таковым для структур с окислом Ox , который состоит из Se_2O_5 с включе-

ниями частиц индия In. При этом емкость структур не зависит от величины и полярности напряжения смещения в диапазоне $U = \pm 10$ В; слабая зависимость емкости от частоты в частотном интервале $f = 1 \cdot 10^2 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц (C меняется менее чем в 2 раза, а понижение емкости наблюдается при $f \approx 7 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ Гц); слабая зависимость емкости от RH воздуха при RH = 0—80 % и более сильная при RH > 80 % (см. рис. 3 кривая 5). Однако, если увеличение RH приводит к уменьшению удельного поверхностного сопротивления пленок Oх, состоящих из Se_2O_5 с включениями наноразмерных частиц In (см. рис. 4 кривые 1—3), то ρ_{sur} Oх, представляющего собой смесь In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, наоборот, увеличивается с увеличением относительной влажности воздуха (см. рис. 4 кривые 4—6).

Такие зависимости ρ_{sur} Oх от RH воздуха могут быть связаны со следующими обстоятельствами. Для обоих типов Oх изменение ρ_{sur} связано, в первую очередь, с изменением ионной составляющей проводимости. Для пленок Oх, состоящих из Se_2O_5 —In, вследствие растворения Se_2O_5 и последующего растворения селеновых кислот в воде, изменение проводимости обусловлено движением анионов SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} и катионов H^+ (ионов гидроксония H_3O^+) (см. уравнение 3). Известно, что подвижность ионов H^+ значительно превышает подвижность любых других ионов (примерно в 5 раз) [29]. А поскольку ионы H^+ передвигаются в растворе посредством молекул воды (в виде ионов гидроксония H_3O^+), то увеличение RH воздуха (концентрации молекул воды в растворе) приводит к уменьшению ρ_{sur} Oх. В случае Oх, состоящего из In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксид In_2O_3 и гидроксид $\text{In}(\text{OH})_3$ нерастворимы в воде [29]. Кристаллосольваты, в том числе и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в H_2O распадаются на составляющие [29]: применительно к исследуемому Oх — на селенит индия $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$, селенистую кислоту H_2SeO_3 (которая в воде диссоциирует значительно слабее селеновой кислоты) и H_2O . В свою очередь, кристаллический In_2O_3 , в отличие от аморфного, не растворяется даже в сильных кислотах [29]. В кислотах хорошо растворим гидроксид индия $\text{In}(\text{OH})_3$, а селенат индия $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$ в воде диссоциирует до In^{3+} . В присутствии воды ионы In^{3+} окружены 6 молекулами H_2O . Подвижность таких ионов значительно меньше, чем подвижность любых других ионов, и становится еще меньше с увеличением их концентрации в растворе [29]. Поэтому увеличение RH воздуха должно приводить к увеличению сопротивления Oх, что и

наблюдается на опыте (см. рис. 4 кривые 4—6). Время установления равновесных значений емкости структур In—Oх—InSe с Oх, который состоит из In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также удельного поверхностного сопротивления Oх ρ_{sur} (см. рис. 5 кривые 3, 4) не превышает 2 мин при изменении RH от 0 до 100 % и обратно.

Заключение

Проведенные исследования показали, что результатом длительного хранения селенида индия на воздухе при комнатной температуре является формирование пленок собственного окисла, которые представляют собой диэлектрическую матрицу (Se_2O_5) с включением частиц металлического индия. Длительная выдержка образцов InSe с уже образовавшимися на поверхности скола (0001) тонкими интерференционными пленками в дистиллированной воде или еще более длительная выдержка на воздухе с RH = 50—80 % приводит к изменению химического состава Oх. В этом случае Oх состоит из In_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и кристаллосольвата $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Как свидетельствуют представленные в работе результаты исследований влияния относительной влажности воздуха RH на электрическую емкость In—Oх—InSe, а также на удельное поверхностное сопротивление собственного окисла, оба типа Oх являются перспективными материалами для применения их в качестве активных элементов датчиков влажности, что, в свою очередь, свидетельствует о целесообразности разработки методики ускоренного получения Oх при низких температурах. Рассмотрены причины, которые при увеличении относительной влажности воздуха приводят к уменьшению или к увеличению поверхностного сопротивления ρ_{sur} Oх, состоящего, соответственно, из $\text{Se}_2\text{O}_5/\text{In}$ или из $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}(\text{OH})_3/\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. *Martinez-Pastor J., Segura A., Valdes J. L., Chevy A.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. No 2. P. 1477.
2. Катеринчук В. Н., Ковалюк М. З. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 10. С. 1.
3. Ильчук Г. А., Кусьнэж В. В., Петрусь Р. Ю., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Укряинец В. О. // ФТП. 2007. Т. 41. № 10. С. 1187.
4. Алиев Р. Ю., Аскеров К. А. // Прикладная физика. 1999. № 3. С. 28.
5. *Landolt-Bornstein.* Numerical data and functional relationships in science and technology. New. ser. group III: Crystal and solid state physics, V. 17, sv. f/ed. by O. Madelung. — Berlin: Springer, 1983.
6. Дмитриев А. И., Лаикарев Г. В., Ковалюк З. Д. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2006. Т. 4. № 2. С. 367.
7. *Ueno K., Sasaki K., Saiki K., Koma A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Part 1. No. 1B. P. 511.

8. Drapak S. I., Bakhtinov A. P., Gavrylyuk S. V., Drapak I. T., Kovalyuk Z. D.// Appl. Surface Sci. 2006. V. 253. No. 1. P. 279.
9. Wisotzki E., Klein A., Jaegermann W.// Thin Solid Films. 2000. V. 380. No. 1—2. P. 263.
10. Balitskii O. A., Lutsiv R. V., Savchyn V. P., Stakhira J. M.// Mater. Sci. Eng. B. 1998. V. 56. No.1. P. 5.
11. Balitskii O. A., Berchenko N. N., Savchyn V. P., Stakhira J. M.// Mater. Chem. Phys. 2000. V. 65. No. 2. P. 130.
12. Balitskii O. A., Berchenko N. N., Savchyn V. P.// J. Phys. Studies. 2000. V. 4. No. 4. P. 431.
13. Balitskii O. A., Savchyn V. P., Yukhymchuk O. V.// Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. No. 2. P. L1.
14. Balitskii O. A., Savchyn V. P.// Mat. Sci. Semicon. Proc. 2004. V. 7. No. 1—2. P. 55.
15. Balitskii O. A.// Mat. Lett. 2006. V. 60. No. 5. P. 594.
16. Драпак С. И., Орлецкий В. Б., Ковалюк З. Д., Нетьяга В. В.// ФТП. 2003. Т. 37. № 2. С. 196.
17. Ильчук Г. А., Кусьнэж В. В., Петрусь Р. Ю., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И., Украинец В. О.// Там же. 2006. Т. 40. № 11. С. 1356.
18. Drapak S. I., Bakhtinov A. P., Kovalyuk Z. D.// J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2007. V. 9. No. 5. P. 1442.
19. Kovalyuk Z. D., Katerynychuk V. M., Savchuk A. I., Sydor O. M.// Mater. Sci. Eng. B. 2004. V. 118; 2007. V. 9. No. 1—3. P. 252.
20. Ковалюк З. Д., Катеринчук В. Н., Сидор О. Н.// Техно-логия и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 1. С. 1.
21. Драпак С. И., Орлецкий В. Б., Ковалюк З. Д.// ФТП. 2004. Т. 38. № 5. С. 566.
22. Драпак С. И., Воробец М. О., Ковалюк З. Д.// Там же. 2005. Т. 39. № 5. С. 633.
23. JCPDS — Powder Diffraction File Search Manual (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A., 1981).
24. Тутов Е. А., Бормонтов Е. Н., Павленко М. Н., Немецова Г. А., Тутов Е. Е.// ЖТФ. 2005. Т. 75. № 8. С. 85.
25. Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тареев Б. М. Теория диэлектриков. — М.—Л.: Энергия, 1965.
26. Вест П. А. Химия твердого тела. Теория и приложения. — М.: Мир, 1988.
27. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984.
28. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. — М.: Высш. шк., 1977.
29. Некрасов Б. В. Основы общей химии. — М.: Химия, 1974.
30. Kyazym-zade A. G., Abasova A. Z., Salmanov V. M., Gasanova L. G., Mamedova A. G.// Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 88. No. 2—3. P. 282.
31. Olin A., Nolang B., Ohman L., Osadchii E., Rosen E. Chemical thermodynamics of selenium. — Amsterdam: Elsevier Science, 2005.

Intrinsic oxide of indium selenide under the conditions of water vapor sorption

S. I. Drapak, Z. D. Kovalyuk

I. M. Frantsevich Institute of Materials Science Problems, National Academy of Sciences of Ukraine,
Chernivtsi Department, 5 Iryna Vilde Str., 58001, Chernivtsi, Ukraine
E-mail: sdrapak@ukr.net

S. V. Gavrylyuk

Chernivtsi Yuriy Fed'kovych National University, 2 Kotsyubynskii Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

O. S. Lytvyn

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Prospect Nauky,
03028, Kyiv, Ukraine

On the base of XRD measurements and AFM images it is shown that a long-term keeping of a layered indium monoselenide at room temperature in open air atmosphere results in formation of the intrinsic oxide at a cleaved surface of semiconductor. It is found that the intrinsic oxide on surface of InSe can represent a dielectric matrix (Se₂O₃) with the inclusions of nanoparticles of pure In or a mixture of In₂O₃, In(OH)₃ u In₂(SeO₃)₃·2H₂SeO₃·H₂O. The possibility to use both types of oxides as active element of humidity sensors is under consideration.

PACS: 81.65.Mq; 81.05.Y; 87.64.Fb; 87.64.Dz; 83.85.Gk

Keywords: indium selenide, intrinsic oxide, sensors.

Bibliography — 31 references.

Received May 15, 2010