

## Размерный оптический эффект в наноструктурированных пленках $\text{In}_2\text{O}_3$

© В.Н. Катеринчук<sup>¶</sup>, З.Р. Кудринский

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, 58001 Черновцы, Украина

(Получена 20 марта 2012 г. Принята к печати 2 апреля 2012 г.)

Размерный оптический эффект в поверхностно-наноструктурированных пленках  $\text{In}_2\text{O}_3$  выявлен благодаря исследованиям фотоэлектрических свойств гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $p$ - $\text{InSe}$  с анизотропной подложкой. При изготовлении таких структур поверхность собственного окисла структурируется в ансамбль наногл, топология которых зависит от времени формирования структур. Особенности выступов поверхности окисла исследованы с помощью изображений в атомно-силовом микроскопе. Установлена прямая зависимость между топологией поверхности и структурой спектров фотоответа гетероструктур. Чем выше плотность, высота и упорядочение наногл на поверхности окисла, тем заметнее длинноволновый сдвиг и интенсивнее проявление краевого пика в спектрах фотоответа. Все изменения спектров интерпретируются на основе модели взаимодействия света с наноразмерной ячеистой поверхностью окисла, которая приводит к сильной дифракции лучей.

### 1. Введение

Явления дифракции и интерференции света обычно наблюдают с помощью дифракционной решетки или дифракционной сетки. Они имеют периодическую структуру прозрачных и непрозрачных штрихов или ячеек, размеры которых сопоставимы с длиной волны света. Представляет интерес рассмотреть вопрос о взаимодействии света с наноструктурированной поверхностью, у которой размеры наноструктурных объектов на порядок меньше, чем, например, ширина штрихов дифракционной решетки. Наноструктурные объекты поверхности могут иметь различную топологию и упорядочение, зависящие от технологии их получения. Поэтому наноструктурированные поверхности должны обладать различными свойствами по отношению к рассеянию света.

Одним из способов получения поверхности с наноструктурированным рельефом является изготовление гетероструктур. Нарастивание фронтального слоя гетероструктуры обычно сопровождается образованием поверхностных наноструктурных объектов [1]. Варьируя условия выращивания этого слоя, можно влиять на структуру элементов поверхности. При нормальном падении света на прозрачную наноструктурированную поверхность, благодаря размерным оптическим эффектам, будет происходить отклонение света от его первоначального направления. Если в качестве полупроводниковой подложки использовать анизотропные кристаллы, то дифракционные свойства наноструктурированной поверхности будут влиять на фотоэлектрические свойства гетероструктур, созданных на основе этих анизотропных кристаллов.

Примером полупроводниковых подложек с сильно анизотропными свойствами могут служить слоистые кристаллы  $\text{InSe}$ ,  $\text{GaSe}$ . Они с успехом используются в качестве основы многих гетероструктур благодаря

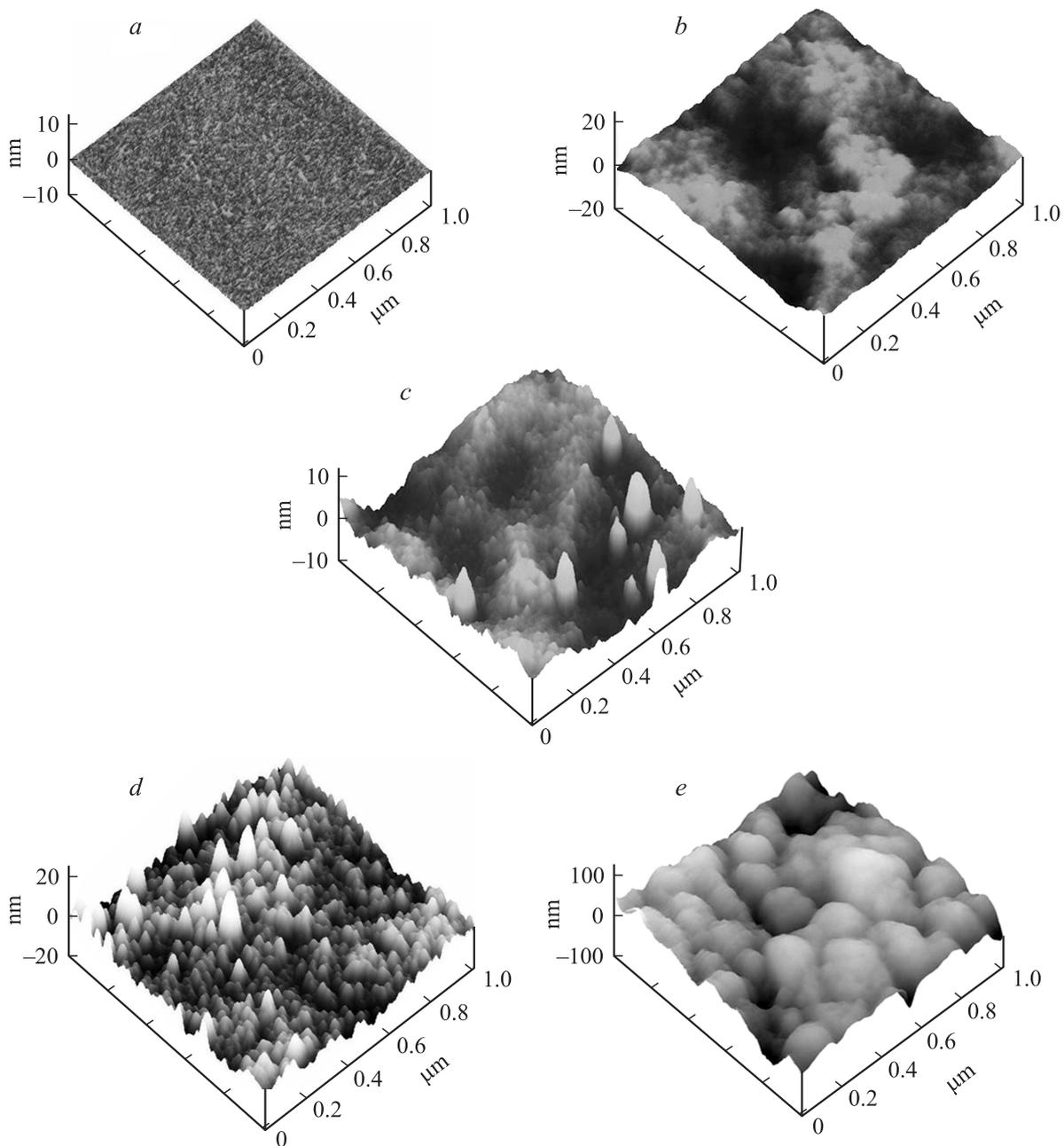
возможности изготовления качественных подложек путем скалывания [2,3]. Одной из таких гетероструктур является структура  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$ . Спектры фотоответа гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$  с различной локализацией  $p$ – $n$ -перехода относительно  $\mathbf{c}$  отличаются для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  ориентаций освещения, где  $\mathbf{E}$  — вектор электрического поля электромагнитной волны,  $\mathbf{c}$  — кристаллографическая ось [4]. При прохождении света через наноструктурированную поверхность фронтального слоя условия относительного положения векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{c}$  могут сильно измениться. Поэтому использование гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$ , у которых поверхность окисла наноструктурирована, а подложка анизотропна, служит идеальной моделью для обнаружения размерных оптических эффектов.

Наноскопические исследования топологии поверхности подтверждают образование нанобъектов у свежесколотых кристаллов  $\text{InSe}$  [5], у образцов, подверженных воздействию зонда атомно-силового микроскопа [5,6], и у собственных окислов этих кристаллов [7,8]. Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании как условий получения наноструктурированной поверхности окисла  $\text{In}_2\text{O}_3$ , так и изменений в спектрах фотоответа гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$ , обусловленных дифракционными явлениями.

### 2. Методика эксперимента

Для исследований использовались кристаллы  $\text{InSe}(\text{Cd})$ . Они выращивались методом Бриджмена из нестехиометрического состава компонент соединения  $\text{InSe}$  и имели  $p$ -тип проводимости [9]. Подложки кристаллов вырезались из слитка и представляли собой плоскопараллельные пластинки с размерами  $10 \times 5 \times (0.3\text{--}0.4)$  мм. Образцы кристаллов помещались в электрическую печь нагревания, где выдерживались

<sup>¶</sup> E-mail: valkater@mail.ru



**Рис. 1.** Изображения неокисленной (*a*) и окисленной (*b–e*) поверхности  $\text{InSe}$  (0001), полученные с помощью атомно-силового микроскопа: температура  $420^\circ\text{C}$ , время окисления, ч: *b* — 0.25, *c* — 1, *d* — 5 и *e* — 20.

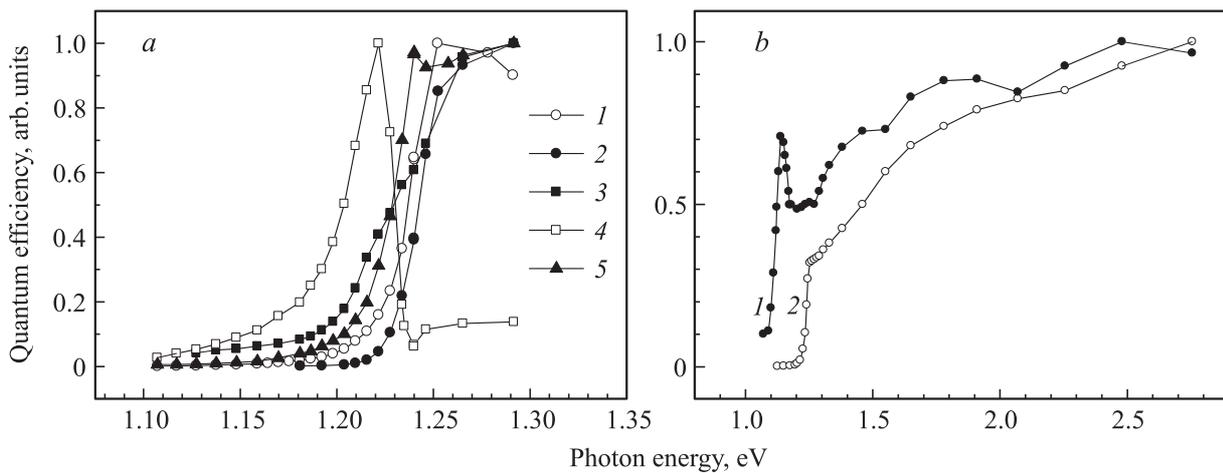
различное время на воздухе при температуре  $420^\circ\text{C}$ . Выбор температуры окисления выбран произвольно. После окисления образцы исследовались с целью установления топологии поверхности окисла. Для этого использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Окисленные образцы, благодаря проводящим свойствам окисла, представляли собой одновременно готовую гетероструктуру  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{InSe}$ , чувствительную к свету [10]. Однако для устранения токового закорачивания лишние окисленные грани подложки обрезались или скальвались, кроме одной из двух противоположных

плоскостей, представляющих собой поверхности скола. В качестве контактов использовался чистый индий. Спектры фотоответа гетероструктур исследовались с помощью монохроматора МДР-3 с разрешением не хуже  $13 \text{ \AA}/\text{мм}$  и нормировались к единице.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

АСМ-изображения неокисленной и окисленной поверхности  $\text{InSe}$  показаны на рис. 1. Они свидетельствуют



**Рис. 2.** Спектры фотоответа гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $p$ - $\text{InSe}$  при комнатной температуре. Геометрия освещения  $p$ – $n$ -перехода: а)  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , 1 — 0, 2 — 0.25, 3 — 1, 4 — 5 и 5 — 20 ч окисления образцов; б) 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и 2 —  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ .

о том, что топологию поверхности и размеры нанобъектов окисла можно варьировать технологическими режимами окисления подложки. Рассмотрим некоторые особенности топологии поверхности. Для неокисленной поверхности  $\text{InSe}$  в плоскости (0001) среднеарифметическое значение ее шероховатости  $R_a$  составило  $\sim 0.053$  нм (рис. 1, а). Это значение подтверждает вывод о высоком качестве скола слоистого кристалла. После окисления образцов в течение 15 мин на поверхности  $\text{InSe}$  образуются скопления кристаллитов окисла, которые на рис. 1, б окрашены в белый цвет. Они представляют собой возвышения неопределенной формы и различной плотности. Латеральные размеры кристаллитов составляют величины порядка 100 нм. Высота отдельных кристаллитов, определенная методом сечений (section analysis), не превышала 1 нм. Для образцов  $\text{InSe}$ , окисленных в течение 1 ч (рис. 1, с), размеры неокисленных участков (темного цвета) уменьшаются. Значение  $R_a$  увеличивается до  $\sim 0.631$  нм. Отдельные кристаллиты приобретают форму наноиگل, которые достигают высоты 10 нм. Появление таких групп наноиگل может быть связано с различным временем их зарождения на поверхности  $\text{InSe}$  и с особенностями протекания процессов коалесценции кристаллитов. При увеличении времени окисления до 5 ч на поверхности  $\text{InSe}$  (рис. 1, д) формируется достаточно однородный ансамбль кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  в виде наноиگل, который покрывает всю поверхность слоистого кристалла. В результате статистического анализа АСМ-изображения следует, что поверхностная плотность наноиگل составила  $\sim 4 \cdot 10^9$  см $^{-2}$ . Средние значения размеров наноиگل равнялись при этом по высоте  $h = 5.2 \pm 2.44$  нм и основанию  $d = 50.6 \pm 7.2$  нм. После окисления образцов в течение 20 ч кристаллиты окисла игольчатой формы преобразуются в куполообразные (рис. 1, е). Высота и основание возвышенностей окисла достигают 50 и 200 нм соответственно. Следовательно, путем оптимизации технологических режимов, зависящих от температуры и времени окисления, а

также от режимов нагревания и охлаждения слоистого кристалла  $\text{InSe}$ , может быть сформирован упорядоченный ансамбль наноиگل на поверхности окисла  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Спектры фотоответа гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$  представлены на рис. 2, а, б, где соответственно показаны спектры, зависящие от схемы освещения образцов, и спектры в одной только поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , но с различной топологией окисла. Спектры рис. 2, б показывают, что их длинноволновый край отличается наличием интенсивного пика при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и его отсутствием при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , что обусловлено анизотропными свойствами  $\text{InSe}$ . Этот пик приписывают образованию экситонов. Отсутствие пика в  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  поляризации освещения связано с тем, что энергия связи экситонов при этой температуре меньше тепловой энергии  $kT$  [11]. Сдвиг длинноволнового края спектра для различных поляризаций обусловлен различием в типе (разрешенных или запрещенных) межзонных переходов [12]. Аналогичное поведение спектров наблюдается и в случае  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , но с различной топологией наноструктурированной поверхности (рис. 2, а). Чем больше плотность наноиگل и выше степень их упорядочения на поверхности окисла, тем заметнее энергетический сдвиг и интенсивнее экситонный пик в спектре (кривая 4, рис. 2, а). Для случая поверхности, представленной на рис. 1, д, смещение края фотоответа максимально и составляет  $\sim 0.13$  эВ. Уменьшение степени упорядочения нанобъектов поверхности (рис. 1, е) приводит как к уменьшению интенсивности экситонной линии спектра, так и к уменьшению ее длинноволнового смещения.

Из этого следует, что существует прямая зависимость между структурой поверхности окисла и видом спектров фотоответа гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ – $\text{InSe}$ , при этом упорядоченные наноструктурные объекты играют роль дифракционной сетки с наноразмерными ячейками. Отклонение лучей от нормального падения настолько сильно, что оно соответствует практически случаю освещения образцов в  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  поляризации. Поскольку коэффициент

поглощения света в кристалле InSe анизотропный и отличается по величине приблизительно на 2 порядка, то наноструктурированная поверхность может влиять на область генерации фотоносителей в полупроводнике. Это влияние может проявиться в изменении коэффициента собирания фотоносителей барьером в сторону его увеличения и может способствовать оптимизации фотоэлектрических параметров исследованной гетероструктуры.

#### 4. Заключение

Путем окисления на воздухе кристаллов InSe при температуре  $420^\circ\text{C}$  получены пленки проводящего окисла  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Различное время окисления влияет на поверхностную структуру окисла, которая исследована с помощью изображений АСМ. Поверхность окисла наноструктурирована, а ее объекты меняют свою топологию в зависимости от продолжительности процесса окисления. Наивысшая степень упорядочения элементов поверхности, представляющих собой ансамбль нанонигл, получена при 5-часовом окислении InSe.

Исследовано влияние наноструктурированной поверхности на спектры фототовета гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3$ –InSe, у которых подложка анизотропна. Изменения в спектрах связаны с длинноволновым смещением края фототовета и с образованием краевого экситонного пика. Эти изменения зависят от степени упорядочения элементов поверхности окисла и тем заметнее, чем выше упорядочение нанообъектов. Аналогичные изменения спектров имеют место при освещении анизотропных кристаллов InSe в  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  поляризации. Сравнение полученных результатов указывает на сильные дифракционные свойства наноструктурированной поверхности исследованного окисла.

#### Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
- [2] R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. Tabib-Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jäger, S. Gunst, A. Klein, W. Jägermann, V. Zaporozhchenko, F. Faupel. Adv. Mater., **14**, 1056 (2002).
- [3] Р.Н. Бекимбетов, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ФТП, **34**, 1105 (2000).
- [4] Z.D. Kovalyuk, V.N. Katerinchuk, T.V. Betsa. Optical Mater., **17**, 279 (2001).
- [5] K. Uosaki, M. Koinuma. J. Appl. Phys., **74**, 1675 (1993).
- [6] А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев, В.Л. Карбовский, З.Д. Ковалюк, А.П. Бахтинов. ФТТ, **53**, 579 (2011).
- [7] Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, A.I. Savchuk, O.S. Lytvyn. Superlat. Microstruct., **44**, 416 (2008).
- [8] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Неорг. матер., **47**, 834 (2011).
- [9] A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy. J. Phys. Appl., **14**, 253 (1979).
- [10] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. Письма ЖТФ, **18**, 70 (1992).
- [11] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, A. Chevy. Phys. Rev. B, **17**, 4718 (1978).
- [12] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Ф. Чишко. ФТП, **10**, 1045 (1976).

Редактор Л.В. Беляков

#### Dimensional optical effect in the $\text{In}_2\text{O}_3$ nanostructured films

V.M. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskyi

Frantsevych Institute of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
Chernivtsi Department,  
58001 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** In the  $\text{In}_2\text{O}_3$  surface-nanostructured films the dimensional optical effect was revealed due to the investigations of the photoelectric properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ –*p*-InSe heterostructures with the anisotropic substrate. Under fabrication of such structures the surface of intrinsic oxide is structured in an ensemble of nanoneedles the topology of which depends on time of structures forming. The oxide asperities peculiarities were investigated by the atomic-force microscope images. The direct dependence between the surface topology and the structure of the heterostructures photoresponse spectra was established. The higher the density, height, and ordering of nanoneedles on the oxide surface, the more marked is the long-wavelength shift and more intensive is an appearance of the edge peak in the photoresponse spectra. All the spectra changes are interpreted on basis of model of interaction of light with the nanodimensional cellular-type oxide surface which results in strong diffraction of rays.