

Фоточутливі гетеропереходи $n\text{-In}_2\text{O}_3 / p\text{-InSe}$ з наноструктурованою поверхнею фронтального шару

З.Д. Ковалюк¹, В.М. Катеринчук¹, З.Р. Кудринський^{1,*}, О.С. Литвин²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. Трини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова Національної академії наук України, пр. Науки, 41, 03028 Київ-28, Україна

(Одержано 12.02.2013, опубліковано online – 17.10.2013)

Досліджені фоточутливі гетеропереходи $n\text{-In}_2\text{O}_3 / p\text{-InSe}$, в яких фронтальний шар In_2O_3 є наноструктурованим. Виявлено, що спектри фоточутливості таких гетеропереходи істотно залежать від поверхневої топології оксиду. Це свідчить про те, що оксид в парі з напівпровідниковою підкладкою відіграє не лише роль активної компоненти структури, але і одночасно служить комірчастим дифракційним елементом. Поверхнева топологія оксиду досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа. За різних умов окислення InSe поверхня зразків містила наноформування переважно у формі наноголок. Їх структура мала як неупорядкований, так і впорядкований характер. Оптичний розмірний ефект в плівці оксиду виявлений завдяки поєднанню властивостей наноструктуризованої поверхні In_2O_3 і анізотропного поглинання світла в InSe . Чим вище відхилення падаючого світла від його нормального напрямку, викликане наноструктурованою поверхнею оксиду, тим більші зміни у фотогенерації носіїв в анізотропному напівпровіднику. Ці зміни полягали в розширенні смуги фотовідгуку, а також в особливостях поведінки екситонної лінії в спектрі гетеропереходу. Чим вище густина і впорядкування наноголок, тим більше довгохвильовий зсув смуги фотовідгуку і інтенсивніший екситонний пік в спектрі.

Ключові слова: Гетеропереходи, Шаруваті кристали, Наноструктури, Атомно-силова мікроскопія, Оксидні плівки.

PACS numbers: 73.40.Lq, 81.65.Mq, 81.16.Dn

1. ВСТУП

Явища дифракції і інтерференції світла зазвичай спостерігають за допомогою дифракційних ґраток або дифракційної сітки. Вони мають періодичну структуру прозорих і непрозорих штрихів або комір, розміри яких порівнянні з довжиною хвилі світла. Представляє інтерес розглянути питання про взаємодію світла з наноструктурованою поверхнею, у якій розміри наноструктурних об'єктів на порядок менше, ніж, наприклад, ширина штрихів у дифракційних ґратках. Наноструктурні об'єкти поверхні можуть мати різну топологію і впорядкування, залежно від технології їх отримання. Тому наноструктуровані поверхні повинні мати різні властивості щодо розсіювання світла.

Одним із способів отримання поверхні з наноструктурованим рельєфом є виготовлення гетероструктур. Нарощування фронтального шару гетероструктури зазвичай супроводжується утворенням поверхневих наноструктурних об'єктів [1]. Варіюючи умови вирощування цього шару, можна впливати на структуру елементів поверхні.

При нормальному падінні світла на прозору наноструктуровану поверхню, завдяки розмірним оптичним ефектам, відбуватиметься відхилення світла від його первинного напрямку. Якщо в якості напівпровідникової підкладки використовувати анізотропні кристали, то дифракційні властивості наноструктурованої поверхні впливатимуть на фо-

тоелектричні властивості гетеропереходів, створених на основі цих анізотропних кристалів.

Прикладом напівпровідникових підкладок з сильно анізотропними властивостями можуть служити шаруваті кристали InSe [2], GaSe [3-5]. Вони успішно використовуються як основа багатьох гетеропереходів завдяки можливості виготовлення якісних підкладок шляхом сколювання [6-12]. Однією з таких гетероструктур є структура $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe}$. Спектри фотовідгуку гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe}$ з різною локалізацією р-n-переходу відносно с відрізняються для $E_{\perp c}$ і $E_{\parallel c}$ орієнтацій освітлення, де E – вектор електричного поля електромагнітної хвилі, c – кристалографічна вісь [13]. При проходженні світла через наноструктуровану поверхню фронтального шару умови відносного положення векторів E і c можуть сильно змінитися. Тому використання гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe}$, у яких поверхня оксиду наноструктурована, а підкладка анізотропна, слугуватиме ідеальною моделлю для виявлення розмірних оптичних ефектів.

Наноскопічні дослідження топології поверхні підтверджують утворення нанооб'єктів у свіжоколеніх кристалах InSe [14], у зразках, схильних до дії зонда атомно-силового мікроскопа [14, 15] і у власних оксидах цих кристалів [16, 17].

* kudrynskyi@gmail.com

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досліджень використовувалися кристали $\text{InSe}<\text{Cd}>$. Вони вирощувалися методом Бріджмена з нестехіометричного складу компонент сполуки InSe і мали p -тип провідності [18]. Підкладки кристалів вирізалися зі злитка і представляли собою плоскопаралельні пластинки з розмірами $10 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Зразки кристалів поміщалися в електричну піч нагрівання на різний час на повітрі при температурі $420 \text{ }^\circ\text{C}$. Вибір температури окислення вибраний довільно. Після окислення зразки досліджувалися з метою встановлення топології поверхні оксиду. Для цього використовувався атомний силовий мікроскоп (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Окислені зразки, завдяки провідним властивостям оксиду, представляли собою одночасно готовий гетероперехід $n\text{-In}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$, чутливий до світла [19]. Проте для усунення струмового закорочення зайві окислені грані підкладки обрізалися або сколювалися, окрім однієї з двох протилежних площин, що є поверхнями сколу. В якості контактів використовувалися чистий індій. Спектри фотовідгуку гетероструктур досліджувалися за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю не гірше 13 \AA/мм і нормувалися до одиниці.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

АСМ-зображення неокисленої і окисленої поверхні InSe показані на рис. 1.

Вони свідчать про те, що топологія поверхні і розміри наноб'єктів оксиду можна варіювати технологічними режимами окислення підкладки. Розглянемо деякі особливості топології поверхні. Для неокисленої поверхні InSe в площині (0001) середньоарифметичне значення її шорсткості R_a склало $\sim 0,053 \text{ нм}$ (рис. 1а). Це значення підтверджує висновки про високу якість сколу шаруватого кристала. Після окислення зразків протягом 15 хвилин на поверхні InSe утворюються скупчення кристалітів оксиду, які на рис. 1б забарвлені в білий колір. Вони є підвищеннями невизначеної форми і різної щільності. Латеральні розміри кристалітів складають близько 100 нм . Висота окремих кристалітів, визначена методом перерізів (section analysis), не перевищувала 1 нм . Для зразків InSe , окислених протягом 1 години (рис. 1в), розміри неокислених ділянок (темного кольору) зменшуються. Значення R_a збільшується до $\sim 0,631 \text{ нм}$.

Окремі кристаліти набувають форми наноголовок, які досягають висоти 10 нм . Поява таких груп наноголовок може бути пов'язана з різним часом їх зародження на поверхні InSe і з особливостями протікання процесів коалесценції кристалітів. При збільшенні часу окислення до 5 годин на поверхні InSe (рис. 1г) формується досить однорідний ансамбль кристалітів In_2O_3 у вигляді наноголовок, який покриває усю поверхню шаруватого кристала. У

результаті статистичного аналізу АСМ-зображення випливає, що поверхнева щільність наноголовок склала $\sim 4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Середні значення розмірів наноголовок були рівні при цьому по висоті $h = 5,2 \pm 2,44 \text{ нм}$ і основі $d = 50,6 \pm 7,2 \text{ нм}$. Після окислення зразків протягом 20 годин кристаліти оксиду з голчастою перетворюються в куполоподібну форму (рис. 1д). Висота і основа підвищень оксиду досягають 50 і 200 нм відповідно. Отже, шляхом оптимізації технологічних режимів, залежних від температури і часу окислення, а також від режимів нагрівання і охолодження шаруватого кристала InSe , може бути сформований впорядкований ансамбль наноголовок на поверхні оксиду In_2O_3 .

Спектри фотовідгуку гетеропереходів $n\text{-In}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$ представлені на рис. 2, де на вставці а показані спектри, залежні від схеми освітлення зразків, а на вставці б – спектри в одній тільки поляризації $E_{\perp c}$, але з різною топологією оксиду.

Спектри рис. 2а показують, що їх довгохвильовий край відрізняється наявністю інтенсивного піка ($E_{||c}$) і його відсутністю при $E_{\perp c}$, що обумовлено анізотропними властивостями InSe . Цей пік приписують утворенню екситонів. Відсутність піка в $E_{\perp c}$ поляризації освітлення пов'язана з тим, що енергія зв'язку екситонів при цій температурі менше теплової енергії kT [20]. Зсув довгохвильового краю спектра для різних поляризацій обумовлений відмінністю в типі (дозволених або заборонених) міжзонних переходів [21]. Аналогічна поведінка спектрів спостерігається і у випадку $E_{\perp c}$, але з різною топологією наноструктурованої поверхні (рис. 2б). Чим більша щільність наноголовок і вища міра їх впорядкування на поверхні оксиду, тим помітніше енергетичний зсув і інтенсивніше пік екситону в спектрі (крива 4, рис. 2б). Для випадку поверхні, представленої на рис. 1г, зсув краю фотовідгуку максимальний і складає $\sim 0,13 \text{ еВ}$. Зменшення міри впорядкування наноб'єктів поверхні (рис. 1д) призводить як до зменшення інтенсивності лінії екситону спектру, так і до зменшення її довгохвильового зсуву.

З цього випливає, що існує пряма залежність між структурою поверхні оксиду і видом спектрів фотовідгуку гетеропереходів $n\text{-In}_2\text{O}_3/p\text{-InSe}$, при цьому впорядковані наноструктурні об'єкти відіграють роль дифракційної сітки з нанорозмірними комітками. Відхилення променів від нормального падіння настільки сильне, що воно відповідає практично випадку освітлення зразків в $E_{||c}$ поляризації. Оскільки коефіцієнт поглинання світла в кристалі InSe анізотропний і відрізняється за величиною приблизно на два порядки, то наноструктурована поверхня може впливати на область генерації фотоносіїв в напівпровіднику. Цей вплив може проявитися в зміні коефіцієнта збирання фотоносіїв бар'єром у бік його збільшення і може сприяти оптимізації фотоелектричних параметрів дослідженого гетеропереходу.

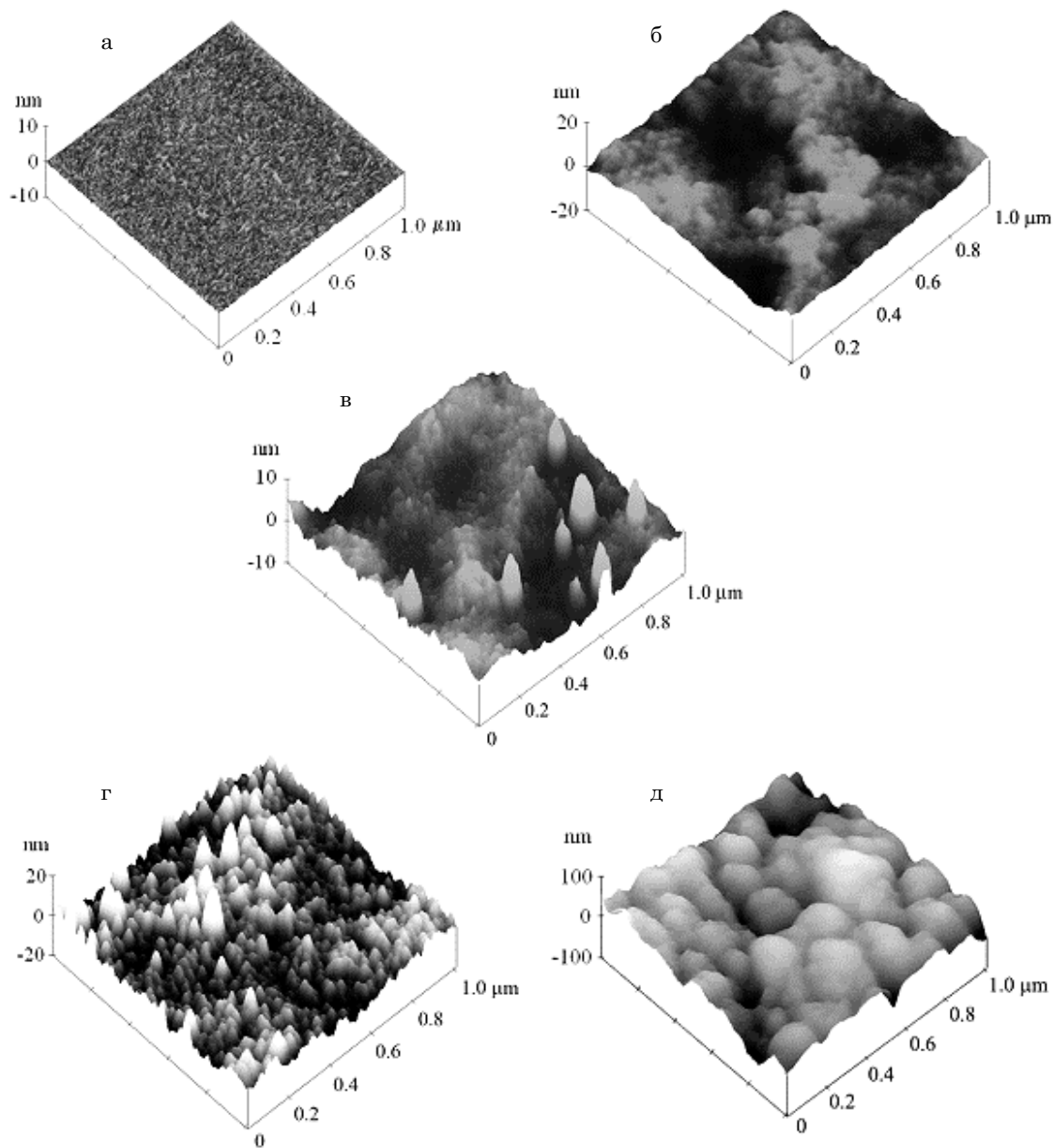


Рис. 1 – Зображення неокисленої (а) і окисленої (б-д) поверхні InSe (0001), отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа: температура і час окислення складають 420 °С та 0,25 (б), 1 (в), 5 (г) і 20 годин (д), відповідно

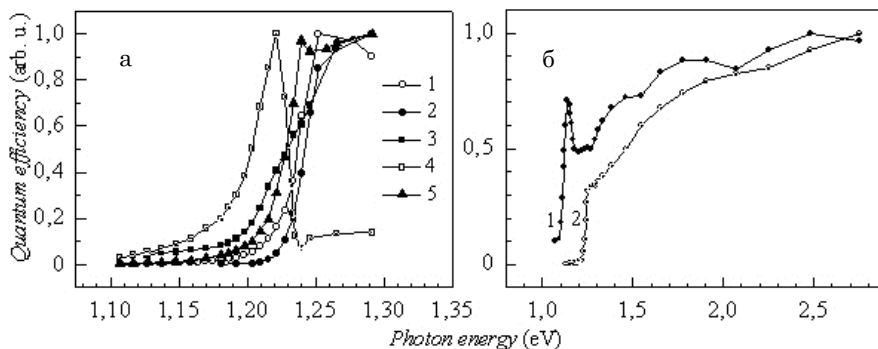


Рис. 2 – Спектри фотовідгуки гетеропереходів $n\text{-In}_2\text{O}_3 / p\text{-InSe}$ при кімнатній температурі. Геометрія освітлення $p\text{-}n$ -переходу: а – E_{\perp} , 1 – 0, 2 – 0,25, 3 – 1, 4 – 5 та 5 – 20 годин окислення зразків; б – 1 – E_{\parallel} і 2 – E_{\perp}

4. ВИСНОВКИ

Шляхом окислення на повітрі кристалів InSe при температурі 420 °С отримані провідні плівки оксиду In₂O₃. Різний час окислення впливає на поверхневу структуру оксиду, яка була досліджена за допомогою АСМ зображень. Поверхня оксиду наноструктурована, а її об'єкти змінюють свою топологію залежно від тривалості процесу окислення. Найвища ступінь впорядкування елементів поверхні, що представляють собою ансамбль наноголок, отримана при 5-ти годинному окисленні InSe.

Досліджено вплив наноструктурованої поверхні на спектри фотовідгуку гетеропереходів *n*-In₂O₃ / *p*-InSe, у яких підкладка являється анізотропною. Зміни в спектрах пов'язані з довгохвильовим зміщенням краю фотовідгуку і з утворенням крайового піку екситона. Ці зміни залежать від ступені впорядкування елементів поверхні оксиду і тим помітніше, чим вище впорядкування нанооб'єктів. Аналогічні зміни спектрів мають місце при освітленні анізотропних кристалів InSe в $E_{\perp c}$ і $E_{\parallel c}$ поляризації. Порівняння отриманих результатів вказує на сильні дифракційні властивості наноструктурованої поверхні дослідженого оксиду.

Фоточувствительные гетеропереходы *n*-In₂O₃ / *p*-InSe с наноструктурированной поверхностью фронтального слоя

З.Д. Ковалюк¹, В.Н. Катеринчук¹, З.Р. Кудринский¹, О.С. Литвин²

¹ *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

² *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 41, 03028 Киев-28, Украина*

Исследованы фоточувствительные гетеропереходы *n*-In₂O₃ / *p*-InSe, в которых фронтальный слой In₂O₃ является наноструктурированным. Выявлено, что спектры фоточувствительности таких гетеропереходов существенно зависят от поверхностной топологии оксида. Это свидетельствует о том, что оксид в паре с полупроводниковой подкладкой играет не только роль активной компоненты структуры, но и одновременно служит ячеистым дифракционным элементом. Поверхностная топология оксида исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа. При разных условиях окисление InSe поверхность образцов содержала наноформирования преимущественно в форме наноигол. Их структура имела как неупорядоченный, так и упорядоченный характер. Оптический размерный эффект в пленке оксида выявлен благодаря сочетанию свойств наноструктурированной поверхности In₂O₃ и анизотропного поглощения света в InSe. Чем выше отклонение падающего света от его нормального направления, вызванное наноструктурированной поверхностью оксида, тем больше изменения в фотогенерации носителей в анизотропном полупроводнике. Эти изменения заключались в расширении полосы фотоответа, а также в особенностях поведения экситонной линии в спектре гетероперехода. Чем выше плотность и упорядочение наноигол, тем более длинноволновой сдвиг полосы фотоответа и более интенсивный экситонный пик в спектре.

Ключевые слова: Гетеропереходы, Слоистые кристаллы, Наноструктуры, Атомно-силовая микроскопия, Оксидные пленки.

Photosensitive *n*-In₂O₃ / *p*-InSe Heterojunctions with Nanostructured Surface of the Frontal Layer

Z.D. Kovalyuk¹, V.M. Katerynychuk¹, Z.R. Kudrynskyi¹, O.S. Lytvyn²

¹ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryny Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

² *Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki Pr., 03028 Kyiv, Ukraine*

We report on photosensitive *n*-In₂O₃ / *p*-InSe heterojunctions with nanostructured In₂O₃ frontal layer. It was established that photoresponse spectra of the heterojunctions significantly depend on the surface topology of the oxide. this means that the oxide with semiconductor substrate is not only an active component of the structure, but also serves as a cell diffraction material. Surface topology of the oxide was studied by means of the atomic force microscope. At various conditions of oxidation of InSe the surface of the samples contained nanoformations preferably in the form of nanoneedles. Their location has both a disordered and ordered character. A dimensional optical effect in the oxide was revealed due to the anisotropic light absorption in InSe. The higher deviation of incident light from its normal direction due to a nanostructured surface is, the higher variation in the generation of carriers in the semiconductor is. These changes consist in the energy broadening of the heterojunction photoresponse spectrum as well as in the peculiarities of the excitonic line. The higher density and ordering of the nanoneedles on the oxide surface is, the higher long-wave shift and more intensive excitonic peak in the spectrum takes place.

Keywords: Heterojunctions, Layered crystals, Nanostructures, Atomic force microscopy, Oxide films.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg, *Semiconductors* **32**, 343 (1998).
2. V.M. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **4**, 02042 (2012).
3. A.P. Bakhtinov, Z.R. Kudrynskyi, O.S. Litvin, *Phys. Solid State* **53**, 2154 (2011).
4. V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, T.V. Betsa, *Inorg. Mater.* **37**, 336 (2001).
5. L. Leontie, I. Evtodiev, V. Nedeff, M. Stamate, M. Caraman, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 071903 (2009).
6. V.N. Katerinchuk, M.Z. Kovalyuk, *Tech. Phys. Lett.* **25**, 54 (1999).
7. V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovalyuk, T.V. Betsa, V.M. Kaminskii, V.V. Netyaga, *Tech. Phys. Lett.* **27**, 424 (2001).
8. S.I. Drapak, V.B. Orletskii, Z.D. Kovalyuk, *Semiconductors* **38**, 546 (2004).
9. Z.D. Kovalyuk, V.P. Makhniy, O.I. Yanchuk, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **6**, 458 (2003).
10. M.Z. Kovalyuk, V.I. Vitkovskaya, M.V. Tovarnitskii, *Tech. Phys. Lett.* **23**, 385 (1997).
11. R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. Tabib-Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jäger, et al., *Adv. Mater.* **14**, 1056 (2002).
12. R.N. Bekimbetov, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', E.I. Terukov, *Semiconductors* **34**, 1064 (2000).
13. Z.D. Kovalyuk, V.N. Katerinchuk, T.V. Betsa, *Opt. Mater.* **17**, 279 (2001).
14. K. Uosaki, M. Koinuma, *J. Appl. Phys.* **74**, 1675 (1993).
15. A.I. Dmitriev, V.V. Vishnyak, G.V. Lashkarev, V.L. Karbovskii, Z.D. Kovalyuk, A.P. Bakhtinov, *Phys. Solid State* **53**, 622 (2011).
16. Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, A.I. Savchuk, O.S. Lytvyn, *Superlattice. Microst.* **44**, 416 (2008).
17. V.M. Katerynchuk, Z.D. Kovalyuk, *Inorg. Mater.* **47**, 749 (2011).
18. A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy, *J. Phys. Appl.* **14**, 253 (1979).
19. V.M. Katerynchuk, M.Z. Kovalyuk, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* **18**, 70 (1992).
20. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, A. Chevy, *Phys. Rev. B*, **17**, 4718 (1978).
21. V.L. Bakumenko, Z.D. Kovalyuk, L.N. Kurbatov, V.F. Chishko, *Fiz. Techn. Poluprovodn.* **10**, 1045 (1976).