

ТОПОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКИХ ОКСИДНИХ ПЛІВОК CdO, СФОРМОВАНИХ НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ ПОВЕРХНЯХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ InSe ТА GaSe

З.Р. Кудринський

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна*

Надійшла до редакції 02.04.2013

Методом магнетронного розпилення отримано тонкі плівки CdO на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів InSe та GaSe. Структура плівок досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. За допомогою атомно-силової мікроскопії проведено дослідження топології поверхні отриманих плівок. Встановлено, що їх поверхня є наноструктурованою, проте характер нарощування плівок на підкладках InSe та GaSe відрізняється. На InSe спостерігаються наноутворення у вигляді окремих пагорбів та їх скупчень. Густина таких наноутворень становить $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Особливістю поверхневої топології плівок CdO на GaSe є те, що наноутворення розміщені рівномірно та мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня. Оцінка густини такого типу наноутворень показує, що вона становить $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Ключові слова: тонкі оксидні плівки, шаруваті кристали, топологія поверхні, атомно-силова мікроскопія.

ТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК CdO, СФОРМИРОВАННЫХ НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ InSe И GaSe

З.Р. Кудринский

Методом магнетронного распыления получены тонкие пленки CdO на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов InSe и GaSe. Структура пленок исследована методом рентгеноструктурного анализа. С помощью атомно-силовой микроскопии проведено исследование топологии поверхности полученных пленок. Установлено, что их поверхность является наноструктурированной, однако характер наращивания пленок на подложках InSe и GaSe отличается. На InSe наблюдаются нанообразования в виде отдельных холмов и их скоплений. Плотность таких нанообразований составляет $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Особенностью поверхностной топологии пленок CdO на GaSe является то, что нанообразования размещены равномерно и имеют куполообразный вид, причем склонность к образованию скоплений у них отсутствует. Оценка плотности такого типа нанообразований показывает, что она составляет $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: тонкие оксидные пленки, слоистые кристаллы, топология поверхности, атомно-силовая микроскопия.

SURFACE TOPOLOGY OF CdO THIN OXIDE FILMS FORMED ON VAN DER WAALS SURFACES OF InSe AND GaSe LAYERED CRYSTALS

Z.R. Kudrinckij

Thin films of CdO were fabricated by dc reactive magnetron sputtering onto van der Waals surfaces of InSe and GaSe layered crystals. The structure of the films was studied by X-ray diffraction method. Surface topology of the obtained films was investigated by atomic force microscopy. It was established that the surface is nanostructured, but the growth of the films differs on InSe and GaSe substrates. On InSe substrate one can observe nanoobjects in the form of separate hills and their clusters. The density of such nanoobjects is $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. The peculiarity of surface topology of CdO films on GaSe is that the nanoobjects are distributed uniformly and have domelike shape. There is no tendency to formation of clusters of such nanoobjects. It was estimated that the density of these nanoobjects is $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: thin oxide films, layered crystals, surface topology, atomic force microscopy.

ВСТУП

Шаруваті напівпровідникові кристали, до яких належать моноселеніди індію (InSe) та галію (GaSe), володіють анізотропними властивос-

тями, які обумовлені наявністю двох видів зв'язків між атомами в кристалі [1]. Кожен шар шаруватих кристалів (ШК) містить чотири атомні площини Se – In (Ga) – In (Ga) – Se,

розташовані перпендикулярно вісі симетрії *C* гексагонального кристала. Всередині шарів зв'язок має іонно-ковалентний характер, сусідні шари зв'язані слабкими зв'язками типу Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Низька густина об'єднаних зв'язків на ВдВ-поверхні дозволяє використовувати їх як підкладки для вирощування молекулярних [2], металевих [3] наноструктур, а також гетеропереходів (ГП) на основі напівпровідникових матеріалів з різною симетрією і періодом кристалічної ґратки [4, 5].

Оксид кадмію (CdO) є одним з найбільш перспективних прозорих провідних оксидів [6] та має *n*-тип провідності. Останнім часом особливий інтерес викликає практичне використання CdO як широкозонного "вікна" для отримання ГП [7 – 9].

Дослідження закономірностей росту тонких оксидних плівок CdO та топології їх поверхні необхідно для оптимізації фотоелектричних параметрів гетероструктур з їх використанням, зокрема *n*-CdO-*p*-InSe та *n*-CdO-*p*-GaSe.

Метою даної роботи є вивчення кристалічної структури та топології поверхні оксидних плівок CdO, сформованих на підкладках ШК InSe і GaSe.

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали InSe та GaSe вирощувалися методом Бріджмена. Для отримання *p*-типу провідності монокристали InSe легувалися домішкою кадмію.

Тонкі оксидні плівки CdO були напилені на ВдВ поверхні ШК InSe та GaSe методом магнетронного розпилення за методикою, описаною в роботі [10].

Дослідження кристалічної структури гетероструктур CdO-InSe та CdO-GaSe проводилися методом рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-3, зібраній за схемою Брегг-Брентано, в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-KARTA.

Поверхневу топологію тонких плівок CdO досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою обладнання Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограма гетероструктури CdO-InSe показана на рис. 1., де крім відбивань підкладки InSe зареєстровані також 111, 200, 220, 311, 222 відбивання сполуки CdO. З проведеного аналізу встановлено, що параметри ґратки підкладки InSe становлять: $a = 4,002 \text{ \AA}$, $c = 24,9678 \text{ \AA}$. Плівка CdO є полікристалічною з кубічною кристалічною структурою та наступним параметром ґратки $a = 4,6954 \text{ \AA}$, що співпадає з літературними значеннями [11].

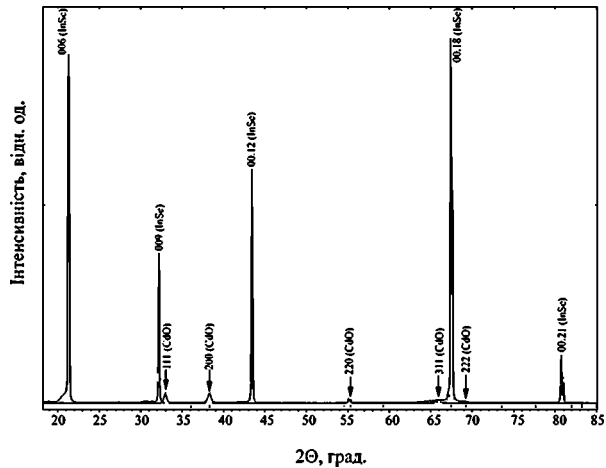


Рис. 1. Дифрактограма гетероструктури CdO-InSe. Стрілками вказані піки CdO.

На рис. 2 показано дифрактограму гетероструктури CdO-GaSe, де крім відбивань підкладки GaSe зареєстровані також 111, 200, 220, 311, 222 відбивання сполуки CdO. Встановлено, що параметри ґратки підкладки GaSe становлять: $a = 3,7542 \text{ \AA}$, $c = 15,9526 \text{ \AA}$. Плівка CdO є полікристалічною з кубічною кристалічною структурою та наступним параметром ґратки $a = 4,6949 \text{ \AA}$, що узгоджується з літературними даними [11].

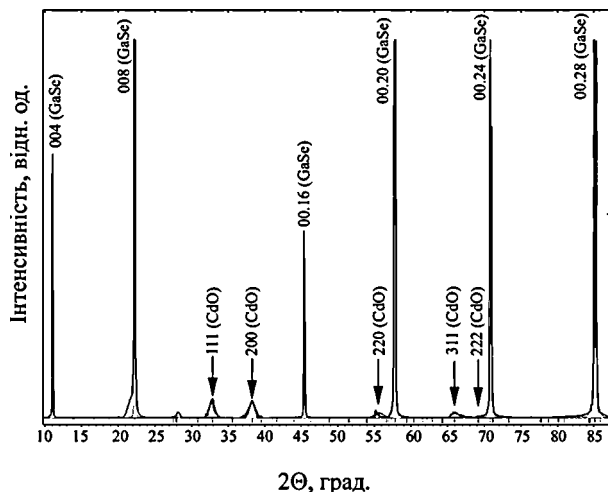


Рис. 2. Дифрактограма гетероструктури CdO-GaSe. Стрілками вказані піки CdO.

Топологія поверхні тонких плівок CdO досліджувалась за допомогою АСМ-зображень. На рис. 3 показано тривимірне зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe.

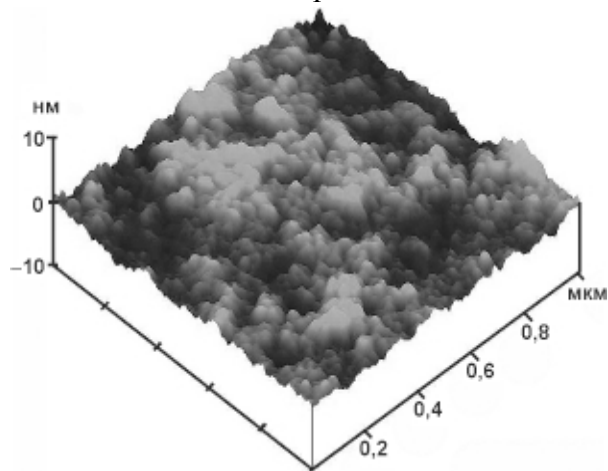


Рис. 3. Тривимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe.

З рис. 3 випливає, що поверхня оксиду не є гладкою. Вона характеризується певною шорсткістю у вигляді наноб'єктів, які мають вигляд окремих пагорбів, скупчених у різні форми.

Слід зазначити, що поверхня шаруватих кристалів представляє собою природний скол. Оскільки зв'язок між шарами є ВдВ типу, тому розірваних хімічних зв'язків обмаль, або їх роль незначна. Така специфіка зв'язків визначає інертні властивості поверхні. Попередні дослідження топології природних поверхонь ШК InSe і GaSe свідчать, що вони близька до атомарної гладкості [12, 13].

Формування оксиду CdO на поверхні InSe свідчить, навпаки, про те, що нарощування шарів молекул оксиду відбувається не за компланарним принципом. Як видно з рис. 3 окисні ділянки (світлі плями) мають вигляд пагорбів, які розміщені над недоокисленими ділянками (темні плями). Пагорби оксиду існують як у вигляді окремих ділянок поверхні, так і у вигляді скупчень різної густини та форми. Така структура топології оксиду вказує на те, що кінетика зародження фаз оксиду має характер хаотичного зародження острівців оксиду з подальшим їх злиттям в більші скупчення. При цьому кінцева форма топології оксиду набуває вигляду пагорбів з різними розмірами.

Для оцінки підвищень оксиду у вигляді пагорбів було проведено аналіз довільного поперечного перерізу поверхні, що зображено на рис. 4.

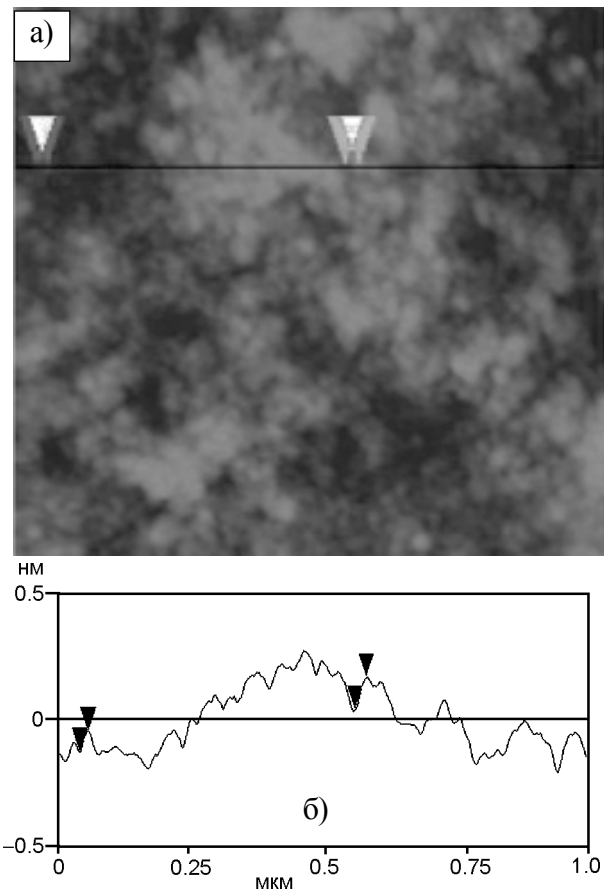


Рис. 4. Двовимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe (а), та її поперечний переріз (б).

Як видно з рис. 4 відхилення підвищень від базової площини становлять < 5 нм, що на порядок вище атомних розмірів оксиду. Рис. 4 дозволяє з'ясувати орієнтовну густину наноутворень у вигляді похилих конусів на поверхні оксиду. На відстані 1 мкм їх кількість становить – 15 пагорбів. Тому густина наноутворень досягає величини $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Хоча кристали GaSe і InSe мають багато схожих фізичних властивостей, які зумовлені їх анізотропією, нарощування плівок оксиду у них відрізняється. Цю різницю можна пов'язати з тим, що перед нарощуванням плівок оксиду кадмію має місце формування тонких шарів власних оксидів. Але якщо для кристалів GaSe власним оксидом є Ga_2O_3 , що володіє діелектричними властивостями, то для InSe – In_2O_3 з провідними властивостями.

На рис. 5 зображено тривимірні АСМ-зображення поверхневих нанотворень оксиду *CdO* на ВдВ поверхні ШК *GaSe*. Їх особливістю є те, що вони рівномірно розміщені по фрагменту досліджуваної поверхні. Слід відзначити, що їх форма також відрізняється від форм поверхневих нанотворень *CdO* на ВдВ поверхні *InSe*. Нанотворення мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня.

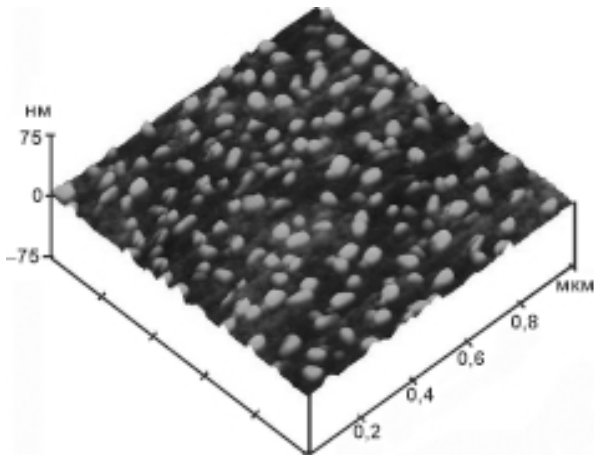


Рис. 5. Тривимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки *CdO*, напленої на ВдВ поверхню ШК *GaSe*.

Особливості геометричних розмірів нанотворень *CdO* на *GaSe* добре видно з рис. 6, на якому представлено довільний фрагмент поверхні в двовимірному зображенні і довільний поперечний переріз цієї поверхні. Оцінка густини такого типу нанотворень показує, що вона становить $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Висота куполів досягає розмірів $\sim 8 - 9 \text{ нм}$, а радіус їх основ – $\sim 35 - 40 \text{ нм}$.

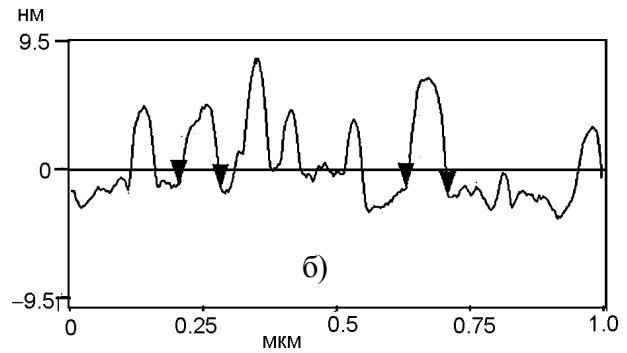
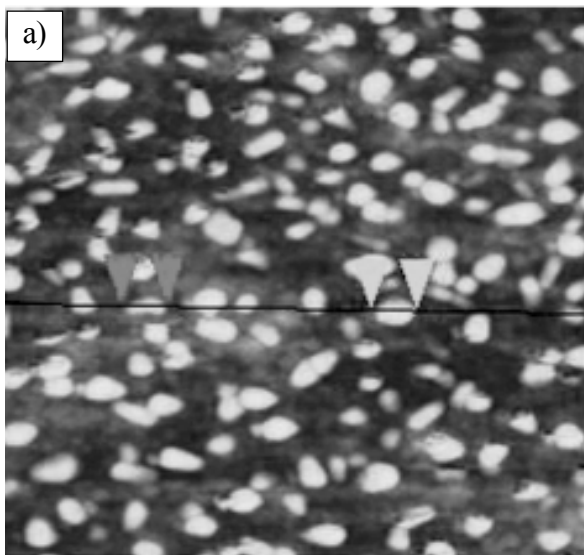


Рис. 6. Двовимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки *CdO*, напленої на ВдВ поверхню ШК *GaSe* (а), та її поперечний переріз (б).

ВИСНОВКИ

Вперше отримані гетероструктури *CdO-InSe* та *CdO-GaSe*. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру плівок *CdO*. Проведено дослідження їх поверхонь методом АСМ. Встановлено, що поверхні оксидних плівок *CdO*, сформованих на підкладках ШК *InSe* та *GaSe*, є наноструктурованими.

Формування оксиду *CdO* на ВдВ поверхні *InSe* свідчить про те, що нарощування шарів молекул оксиду відбувається не за компланарним принципом. Окисні ділянки мають вигляд пагорбів, які розміщені над недоокисленими ділянками. Пагорби оксиду існують як у вигляді окремих ділянок поверхні, так і у вигляді скупчень різної густини та форми. Така структура топології оксиду вказує на те, що кінетика зародження фаз оксиду має характер хаотичного зародження острівців оксиду з подальшим їх злиттям в більші скупчення. При цьому кінцева форма топології оксиду набуває вигляду пагорбів з різними розмірами. Встановлено, що густина нанотворень досягає величини $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Особливістю поверхневої топології оксиду *CdO* на ВдВ поверхні *GaSe* є те, що нанотворення розміщені рівномірно по фрагменту досліджуваної поверхні. Їх форма також відрізняється від форм поверхневих нанотворень *CdO* на ВдВ поверхні *InSe*. Нанотворення мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня. Оцінка густини такого типу нанотворень показує, що вона становить $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Різний характер нарощуванням плівок оксиду кадмію на підкладках *InSe* і *GaSe* пов'язується з тим, що перед нарощування цих

плівок мало місце формування тонких шарів власних оксидів, яких важко уникнути. Власні оксидні плівки, In_2O_3 та Ga_2O_3 , сильно відрізняються за своїми властивостями, а тому мають різний вплив на нарощування плівок CdO .

ЛІТЕРАТУРА

1. Terhell I.C.I. Polytypism in the III-VI layer compounds//Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1983. – № 7. – P. 55-110.
2. Ueno K., Sasaki K., Saiki K., Koma A. A novel method to fabricate a molecular quantum structure: selective growth of C_{60} on layered material heterostructures//Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 38, № 1B. – P. 511-514.
3. Jaegermann W., Pettenkofer C., Parkinson B.A. Cu and Ag deposition on layered *p*-type WSe_2 : approaching the Schottky limit//Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 12. – P. 7487-7495.
4. Wisotzki N., Klein A., Jaegermann W. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 380, № 1-2. – P. 263-265.
5. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Самоорганизация нано-структур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)// Письма ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
6. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium//Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 84, № 2-3. – P. 238-242.
7. Caglar M., Yakuphanoglu F. Fabrication and electrical characterization of flower-like CdO/p-Si heterojunction diode//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42, № 4. – P. 045102(1)-045102(5).
8. Karatas S., Yakuphanoglu F. Analysis of electronic parameters of nanostructure copper doped cadmium oxide/*p*-silicon heterojunction//Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 537. – P. 6-11.
9. Sravani C., Reddy K.T.R., Hussain O.Md., Jayarama Reddy P. Investigations on *n*- CdO/p-CdTe thin film heterojunctions//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 339-343.
10. Брус В.В., Илащук М.И., Хомяк В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д., Уляницкий К.С. Электрические свойства анизотипных гетеропереходов *n*- CdZnO/p-CdTe //ФТП. – 2012. – Т. 46, № 9. – С. 1175-1180.
11. Новоселова А.В., Лазарев В.Б., Медведева З.С. и др. Физико-химические свойства

по-лупроводниковых веществ: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 339 с.

12. Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д. Топология и особенности электросопротивления оксидной пленки InSe //Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 834-837.
13. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/*p*-GaSe//ФТП. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.

LITERATURA

1. Terhell I.C.I. Polytypism in the III-VI layer compounds//Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1983. – № 7. – P. 55-110.
2. Ueno K., Sasaki K., Saiki K., Koma A. A novel method to fabricate a molecular quantum structure: selective growth of C_{60} on layered material heterostructures//Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 38, № 1B. – P. 511-514.
3. Jaegermann W., Pettenkofer C., Parkinson B.A. Cu and Ag deposition on layered *p*-type WSe_2 : approaching the Schottky limit//Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 12. – P. 7487-7495.
4. Wisotzki N., Klein A., Jaegermann W. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 380, № 1-2. – P. 263-265.
5. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur telluridov svinca i olova na Van-der-Vaal'sovoj poverhnosti selenida galliya (0001)// Pis'ma ZhTF. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
6. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium//Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 84, № 2-3. – P. 238-242.
7. Caglar M., Yakuphanoglu F. Fabrication and electrical characterization of flower-like CdO/p-Si heterojunction diode//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42, № 4. – P. 045102(1)-045102(5).
8. Karatas S., Yakuphanoglu F. Analysis of electronic parameters of nanostructure copper doped cadmium oxide/*p*-silicon heterojunction//Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 537. – P. 6-11.
9. Sravani C., Reddy K.T.R., Hussain O.Md., Jayarama Reddy P. Investigations on *n*- CdO/p-CdTe thin film heterojunctions//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 339-343.

10. Brus V.V., Ilaschuk M.I., Homyak V.V., Kovalyuk Z.D., Mar'yanchuk P.D., Ulyanickij K.S. 'Elektricheskie svojstva anizotipnyh geteropererhodov n -CdZnO/ p -CdTe//FTP. – 2012. – Т. 46, № 9. – S. 1175-1180.
11. Novoselova A.V., Lazarev V.B., Medvedeva Z.S. i dr. Fiziko-himicheskie svojstva poluprovodnikovyh veschestv: Spravochnik. – M.: Nauka, 1979. – 339 s.
12. Katerinchuk V.N., Kovalyuk Z.D. Topologiya i osobennosti 'elektrosoprotivleniya oksidnoj plenki InSe//Neorganicheskie materialy. – 2011. – Т. 47, № 7. – S. 834-837.
13. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Litvin O.S. 'Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metal)-(sloistyj poluprovodnik) Ni/ p -GaSe//FTP. - 2010. – Т. 44, № 2. – S. 180-193.