

## СТРУКТУРА ГЕТЕРОГРАНИЦЫ Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — Si(100)

© 2011 Н. Н. Безрядин, Ю. В. Сыноров, Г. И. Котов, С. В. Кузубов

Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 01.09.2011 г.

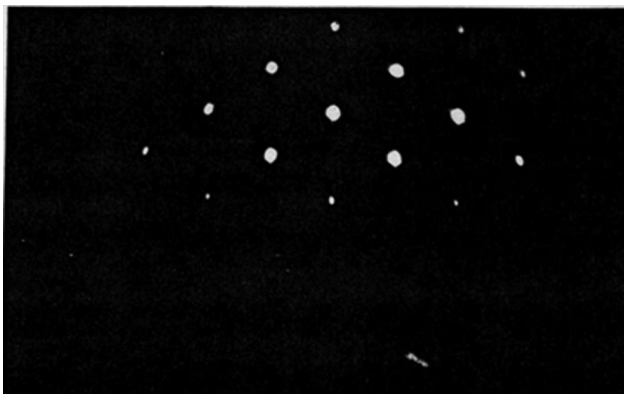
**Аннотация.** Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована гетерограница Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Si(100), сформированная напылением в квазизамкнутом объеме из независимых источников галлия и селена. Предварительная обработка кремниевой подложки в потоке Ga с целью удаления естественного оксида позволяет получать монокристаллические эпитаксиальные пленки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Установлены технологические параметры процесса, когда на микродифракционных изображениях появляются «видимые» плоскости Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (110) и (310), присутствие которых свидетельствуют о реконструкции поверхности Si(100) по типу (2×1) или c(4×2).

**Ключевые слова:** гетероструктура, селенид галлия, кремний, реконструкция поверхности, граница раздела.

### ВВЕДЕНИЕ

При формировании гетероструктур типа П'П (где П' — тонкая пленка полупроводника, отличающаяся по составу от материала подложки П) особое внимание уделяется однотипности кристаллической структуры и близости параметров решеток контактирующих материалов. Наряду с близостью термических коэффициентов расширения (ТКР) это условие должно определять как возможность получения эпитаксиальных монокристаллических пленок второй фазы (П'), так и более близкие к идеальным электрофизические характеристики гетероструктуры [1—2]. Понятен интерес исследователей к гетероструктурам на основе кремния, являющегося основным материалом современной микро- и наноэлектроники. Отвечает выше отмеченным требованиям система Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Si (для Si: ТКР — 2,33·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>, параметр решетки — 0,543 нм; для Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — 9·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> и 0,542 нм, соответственно; тип кристаллической решетки для обеих полупроводников — сфалерит). В работе [3] представлены результаты исследования гетероструктуры Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — Si (n- и p-типа), полученных по методике [4] в квазизамкнутом объеме (КЗО) с «горячими стенками» соиспарением из независимых источников. Получаемые этим способом пленки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> представляют собой крупноблочные поликристаллы с точной ориентацией блоков вдоль оси текстуры. Однако при повороте образца вокруг оси текстуры дифракционная картина не изменяется, что свидетельствует об отсутствии преиму-

щественной азимутальной ориентации блоков. Причем ось текстуры пленок Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> не зависит от ориентации Si подложки. Полагая, что ориентирующее действие подложки Si на растущий слой Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> экранируется подслоем естественного оксида, в работе [5] для удаления собственного оксида предложено использовать обработку подложки в потоке атомов галлия. Используя подобную обработку в том же КЗО непосредственно перед осаждением Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, в работе [6] методом электронографии «на отражение» установлено, что получаемые в таких условиях пленки имели структуру мозаичного монокристалла, дифракционная картина менялась при поворотах образца вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки. Это свидетельствует о строгой азимутальной ориентации кристаллических блоков, а присутствие на электронограмме дальних рефлексов — о малой угловой разориентации блоков, свойственной мозаичным монокристаллам [7]. Результаты детального исследования электрофизических характеристик гетероструктур Al — Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — Si (n- и p-типа), полученных таким способом, представлены в работе [8]. В результате исследования электрофизических характеристик некоторых свежеприготовленных образцов гетероструктур установлено, что плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) превышает значения, представленные в работе [8] на два порядка и составляет 10<sup>13</sup> эВ·см<sup>-2</sup>. Несмотря на то, что система Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Si(100) удовлетворяет формальным требованиям, предъяв-



**Рис. 1.** Электронограмма «на отражение» пленки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  на  $\text{Si}(100)$ , полученной в КЗО соиспарением Ga и Se после обработки поверхности Si в потоке атомов галлия,  $T_{\text{п}} \sim 1070 \text{ K}$ ;  $T_{\text{Ga}} > 1370 \text{ K}$

ляемым к качественному гетеропереходу, и следовало бы ожидать снижения плотности ПЭС. В связи с этим в настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была исследована гетерограница  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  —  $\text{Si}(100)$ , сформированная после удаления подслоя естественного оксида.

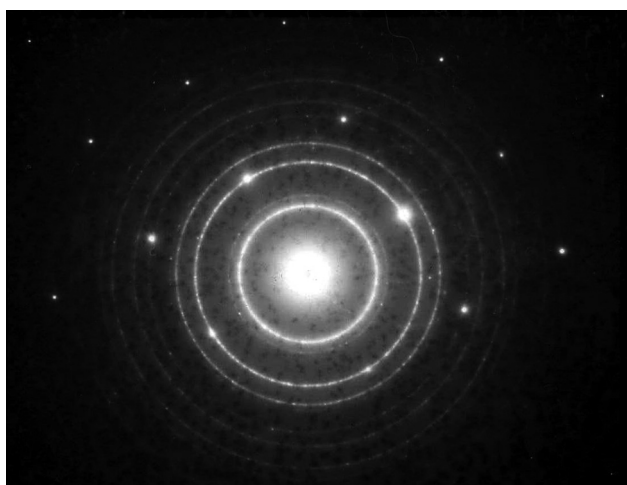
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пленок  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  использовался модифицированный реактор КЗО, представляющий собой разъемную графитовую камеру с четырьмя независимыми регулируемым зонами нагрева: подложки, стенок, источника галлия и источника селена [6]. Используемая методика формирования пленок аналогична предложенной в работе [3]. Кремниевые подложки готовились по стандартной

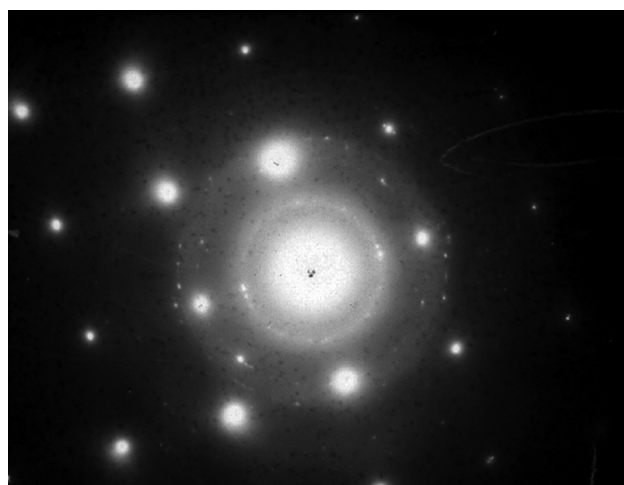
технологии, используемой при производстве кремниевых СБИС. Предварительная обработка подложек в потоке атомов галлия проводилась при  $T_{\text{п}} = 1070 \text{ K}$  и  $T_{\text{Ga}} = 1370 \text{ K}$  непосредственно перед осаждением  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в том же КЗО. Источник селена в этом процессе закрыт и специально не нагревался. В режиме осаждения слоя температура источника селена  $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$ , источника галлия  $T_{\text{Ga}} = 1170 \text{ K}$ , а температура подложки варьировалась в диапазоне  $960$ — $1000 \text{ K}$ . Состав слоев по данным РСМА отвечал стехиометрии  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  при  $T_{\text{Se}} = 470 \text{ K}$  ( $P_{\text{Se}} \sim 10^{-1} \text{ Па}$ ). Снижение  $T_{\text{Se}}$  приводит к отклонению состава  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  от стехиометрии в сторону обогащения конденсата галлием. Методом дифракции быстрых электронов «на отражение» исследована структура слоев  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Полученные электронограммы представлены на (рис. 1) и полностью соответствуют более ранним результатам исследований [3, 6].

С помощью ПЭМ Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении  $200 \text{ кВ}$  были получены микродифракционные изображения гетерограницы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  —  $\text{Si}(100)$ , сформированной в КЗО соиспарением Ga и Se после удаления подслоя естественного оксида в потоке атомов галлия. Отверстия в образцах для этих исследований готовились по методике, описанной в [3, 6].

При температурах подложки ниже  $970 \text{ K}$  пленки имеют мелкодисперсную поликристаллическую структуру (рис. 2а). При повышении температуры подложки до  $980 \text{ K}$  формируются монокристаллические слои  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  с ориентацией (100), соответствующей ориентации подложки  $\text{Si}(100)$  (рис. 2б).

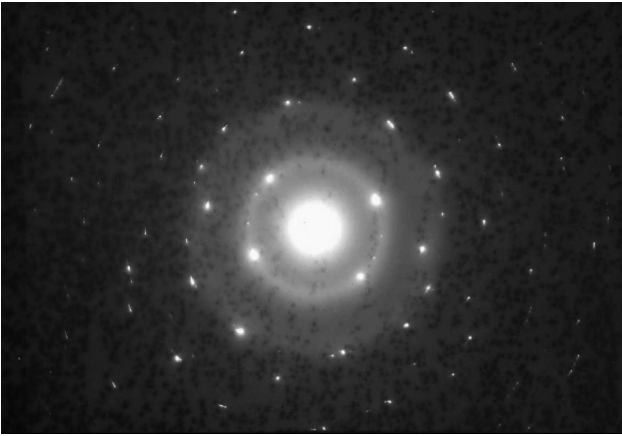


а



б

**Рис. 2.** Микродифракционные изображения гетероструктуры  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  —  $\text{Si}(100)$ :  $T_{\text{п}} = 960 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 1220 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$  (а);  $T_{\text{п}} = 980 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 1140 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Se}} = 490 \text{ K}$  (б)

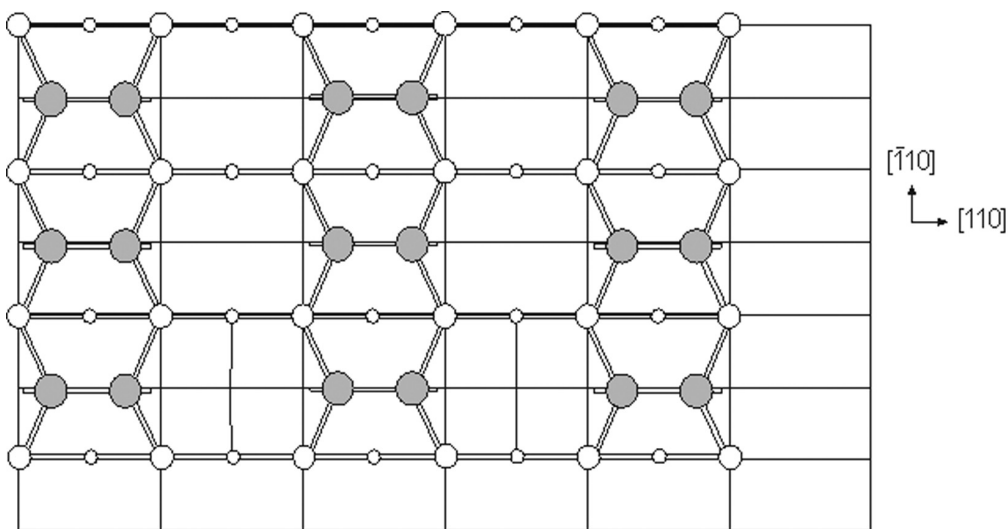


**Рис. 3.** Микродифракционные изображения гетероструктуры Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — Si(100):  $T_n = 1000\text{ K}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 1170\text{ K}$ ,  $T_{\text{Se}} = 490\text{ K}$

После напыления на поверхность Si(100) пленки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при  $T_n = 1000\text{ K}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 1170\text{ K}$ ,  $T_{\text{Se}} = 490\text{ K}$  на микродифракционных изображениях проявляются дополнительные системы рефлексов, отвечающие кристаллографическим плоскостям (110) и (310) (рис. 3). Поскольку данные рефлексы отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности Si(100) и из оценки относительных интенсивностей  $I/I_0$  рефлексов от плоскостей  $\{hkl\}$  в последовательности, отвечающей направлению роста [100] следует, что «новые» экстрарефлексы не принадлежат обратной решетке подложки Si(100). Их появление можно связать с образованием границы раздела кремний — селенид галлия. Причем, селенид галлия является фазой  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100) с 33% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, представляющей собой формальную реконструкцию (2×3) без дальнего порядка в соответствии с вакансионной моделью

атомной структуры поверхности Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100) предложенной в работе [9].

Известно, что в сверхвысоком вакууме поверхность Si(100) имеет реконструкцию (1×2), представленную на рис. 4 [11], где размер ячейки периодичности поверхности увеличивается в 2 раза вдоль направления [110] и остается неизменным вдоль направления  $[\bar{1}10]$ . В связи с этим, в верхнем слое такой поверхности Si формируется ряд димеров вдоль направления  $[\bar{1}10]$ . При этом установлено, что димеры наклонены на угол 14—18° [10, 11]. Взаимодействие между димерными рядами приводит к упорядочению наклонных димеров при температуре ~ 200 K и образованию антисимметричной структуры, в которой димеры в соседних рядах наклонены в противоположных направлениях. Эта структура имеет периодичность  $c(4\times 2)$  [11, 12]. Все виды реконструкции авторами этих работ наблюдались в сверхвысоком вакууме. В наших условиях вакуум в рабочем объеме составлял  $5\cdot 10^{-4}$  Па. Но давление паров остаточных газов (в том числе и кислорода) внутри камеры КЗО в стационарном режиме испарения вещества на 3 порядка ниже давления газов во внешнем вакуумированном рабочем объеме, т.е. составляет около  $5\cdot 10^{-7}$  Па [13]. В связи с этим, в отсутствие кислорода, возможно, происходит реконструкция поверхности Si(100) по типу (1×2), которая формируется, как полагают авторы в работе [14], за счет димеризации соседних атомов Si с образованием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Такая реконструкция, вероятно, и является причиной возрастания плотности ПЭС на границе раздела. Здесь отметим, что реконструкция поверхности Si(100) даже в сверхвысоком вакууме приводит к увеличению плотности ПЭС в запрещенной зоне [12]. Ре-



**Рис. 4.** Модель атомной структуры поверхности Si(100) (1×2) [11]

конструированная в процессе обработки в потоке атомов Ga с последующим напылением селенида галлия поверхность Si(100) оказывает ориентирующее действие на последующий рост пленки Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100). В свою очередь, пленка Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100) стабилизирует реконструированную поверхность Si(100). При этом селенид галлия представляет собой фазу с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия, что и объясняет появление на микродифракционных изображениях (рис. 3) «видимых» плоскостей (110) и (310), не отвечающих реальному направлению роста слоя Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(100).

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследования методом ПЭМ гетерограницы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — Si(100), сформированной после обработки кремниевой подложки в потоке атомов галлия, установлено, что такая обработка позволяет получать эпитаксиальные слои Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (100) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия. В процессе напыления пленки селенида галлия в изучаемых условиях реконструированная по типу (1×2) поверхность кремния стабилизируется, что, видимо, и является причиной наблюдаемого резкого роста плотности ПЭС. Напротив, реконструкция поверхности GaAs(100) приводит к снижению плотности ПЭС. Последнее неоднократно наблюдалось в наших исследованиях гетерограницы Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> — GaAs(100), сформированной в процессе гетероэпитаксиального замещения мышьяка на селен при термической обработке в КЗО подобном используемому в данной работе [15].

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса Рос-*

*сии на 2007—2013 годы», государственный контракт № 16.516.11.6084 от 08.07.2011 г.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 432 с.
2. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. № 1. С. 3—18.
3. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Неорган. Мат. 1991. Т. 27. № 3. С. 470—473.
4. Бубнов Ю. З., Лурье М. С., Старос Ф. Г. и др. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. М.: Сов. радио, 1975. 160 с.
5. Wright S., Kroemer H. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. № 3. P. — 210—211.
6. Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В., Самойлов А. М. и др. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2002. Вып. 1.11. С. 47—51.
7. Иевлев В. М., Куцев С. Б. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов: учебное пособие. Воронеж: ВГТУ, 2003. 164 с.
8. Безрядин Н. Н., Дронов А. С., Кузьменко Т. А. и др. // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 5. С. 353—356.
9. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 565—569.
10. Ong C. K., Chan B. C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 3931.
11. Оура К. Лифишиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
12. Бехтмедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 448 с.
13. Кондратов А. В., Потапенко А. А. Термическое испарение в вакууме при производстве изделий радиоэлектроники. М.: Радио и связь, 1986. 80 с.
14. Vokes P., Stich I., Mitas L. // Chemical Physics Letters. 2002. V. 362. P. 559—566.
15. Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 28—35.

*Безрядин Николай Николаевич* — профессор, зав. кафедрой физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Сыноров Юрий Владимирович* — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Котов Геннадий Иванович* — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Кузубов Сергей Вячеславович* — доцент, кафедра физики ВГТА; тел.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Bezryadin Nikolay N* — grand PhD, professor, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Synorov Yurii V.* — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Kotov Gennadii I.* — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

*Kuzubov Sergey V.* — senior lecturer, department of physics VSTA; tel.: (473) 255-0762, e-mail: phys@vgta.vrn.ru