

ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫЕ КУБИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ In₂Se₃ И Ga₂Se₃, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОДЛОЖЕК InAs И GaAs С СЕЛЕНОМ

© 2012 А. В. Буданов¹, Е. А. Тагохин¹, В. Д. Стрыгин¹, Е. В. Руднев²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Аннотация. Методами электронографии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы модификации Ga₂Se₃ и In₂Se₃, полученные методом гетеровалентного замещения в процессе термического отжига монокристаллических подложек арсенидов галлия и индия в парах селена в квазизамкнутом объеме. Впервые было обнаружено существование кубических фаз In₂Se₃ ($a_0 = 1,1243$ нм и $a_0 = 1,6890$ нм) и Ga₂Se₃ ($a_0 = 1,0893$ нм и $a_0 = 1,6293$ нм).

Ключевые слова: высокосимметричные кубические модификации, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные дефектные полновалентные полупроводники, кристаллизующиеся в алмазоподобной структуре и относящиеся к классу соединений A^{III}₂B^{VI}₃, обладают рядом уникальных свойств, таких как большая ширина запрещенной зоны (от 1,0 до 4,1 эВ), малая теплопроводность, низкая подвижность носителей тока и, как следствие, невысокая электропроводность, а также слабая зависимость их физических свойств от концентрации примеси, что делает перспективным их использование в микро- и оптоэлектронике [1—3]. В последнее десятилетие особое значение эти соединения приобрели, как пассивирующие и изолирующие покрытия для полупроводников A^{III}B^V [4—7].

В работах [8, 9] было предложено получать слои In₂Se₃ и Ga₂Se₃ методом гетеровалентного замещения (ГВЗ) атомов мышьяка на атомы селена при отжиге монокристаллических подложек из арсенида индия и арсенида галлия в парах селена. В результате эндотаксиального процесса ГВЗ на поверхности подложек формировались слои In₂Se₃ и Ga₂Se₃ со структурой сфалерита со стохастическим распределением стехиометрических вакансий.

Существование кубической модификации Ga₂Se₃ с дефектной неупорядоченной структурой сфалерита ($a_0 = 0,5429$ нм) является известным фактом [1, 2, 10]. Однако в работе [11] было по-

казано, что при формировании слоев Ga₂Se₃ методом ГВЗ на подложках из GaAs период кристаллической решетки оказывался несколько большим, чем у объемных образцов, описанных в литературе. В то же время в отношении In₂Se₃ считалось, что он не может кристаллизоваться в структуре сфалерита или вюрцита с катионными вакансиями из-за малых размеров тетраэдрических пустот, в которых не могут разместиться все атомы In, и что это соединение должно иметь низкосимметричную структуру [12]. Однако в работе [8] было показано, что особенность реакции ГВЗ, когда формирование второй фазы происходит на полярных плоскостях, непосредственно в матрице подложки ионноковалентного кристалла InAs со значительной долей ионности [1], позволяет получать высокосимметричные кубические модификации In₂Se₃, не характерные для объемных образцов. Кроме того, именно ориентирующим влиянием полярных плоскостей подложек из арсенида галлия можно объяснить и тот факт, что период кристаллической решетки слоев Ga₂Se₃, полученных в работе [11], оказывался несколько большим, чем период такой же решетки в объемных образцах.

Целью данной работы является синтез и исследование новых кристаллических модификаций соединений In₂Se₃ и Ga₂Se₃, полученных при отжиге монокристаллических подложек из InAs и GaAs в парах селена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе слои In_2Se_3 и Ga_2Se_3 формировались на монокристаллических подложках InAs (111), InAs (100), GaAs (111) и GaAs (100) при отжиге в парах селена. Анализ элементного состава проводился методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с точностью до 0,2 вес. % на энергодисперсионных спектрометрах JXA-840 с приставкой Link AN 10000 и Jeol JSM 6380 LV с приставкой INCA-250. Фазовый анализ полученных гетероструктур проводился методом электронографии на просвет и на отражение в просвечивающем электронном микроскопе H-800. Фотометрирование электронограмм проводилось с использованием микрофотометра МФ-4. Анализ морфологии поверхности полученных образцов и их поперечных сколов проводился методом сканирующей электронной микроскопии на приборах JXM-840 и JSM 6380 LV.

Перед проведением процесса ГВЗ монокристаллические подложки подвергались отмывке и химико-динамическому полированию по технологии, изложенной в работах [8, 9]. Процесс термического отжига подложек в парах селена проводился в реакционной камере типа квазизамкнутого объема, конструкция которой описана в работах [8, 9, 13].

Для подложек из арсенида индия технологические режимы процесса были следующие: давление паров селена над образцами составляло $p_{\text{Se}} = 1,3$ Па (температура источника селена при этом поддерживалась равной 513 К); температура подложки (T_{n}) варьировалась в диапазоне (630 ÷ 710) К.

Было установлено, что на изображениях поперечных сколов гетеросистем, сформированных на подложках InAs с ориентацией (100) и (111) в интервале температур подложки $T_{\text{n}} = (630 \div 670)$ К за время $t = (10 \div 15)$ мин, граница раздела слой — подложка не наблюдалась. Тем не менее, по данным РСМА на поверхности InAs присутствовала вторая фаза со стехиометрией In_2Se_3 .

Фазовый анализ, проведенный по электронограммам (рис. 1 а и б) пленок In_2Se_3 , сформированных в этом режиме на подложках InAs (111), показал, что они имеют кубическую кристаллическую решетку, период которой составляет $a_0 = 1,1243$ нм (табл. 1). Причем, в случае монокристаллических слоев (рис. 1 а) обнаруживается, что направление роста пленки соответствует ориентации подложки. В то же время на подложках InAs (100) в этом же температурном интервале формируются слои с такой же кристаллической структурой, но сильным двойникованием в плоскости (100), возникающим в процессе роста пленки (рис. 1 в). Такая кристаллическая структура In_2Se_3 ранее никем не наблюдалась.

Исследования поперечных сколов образцов, полученных при $T_{\text{n}} = (670 \div 710)$ К за время $t \sim 15$ мин, показали, что на поверхности InAs (100) образуются слои In_2Se_3 (по данным РСМА) толщиной ~ 1 мкм.

На подложках InAs (111) в этих условиях формируются слои толщиной $\sim 0,7$ мкм. Электронограммы (рис. 2 а—в) от этих образцов свидетельствовали о том, что формировались как монокристаллические пленки, дающие при дифракции

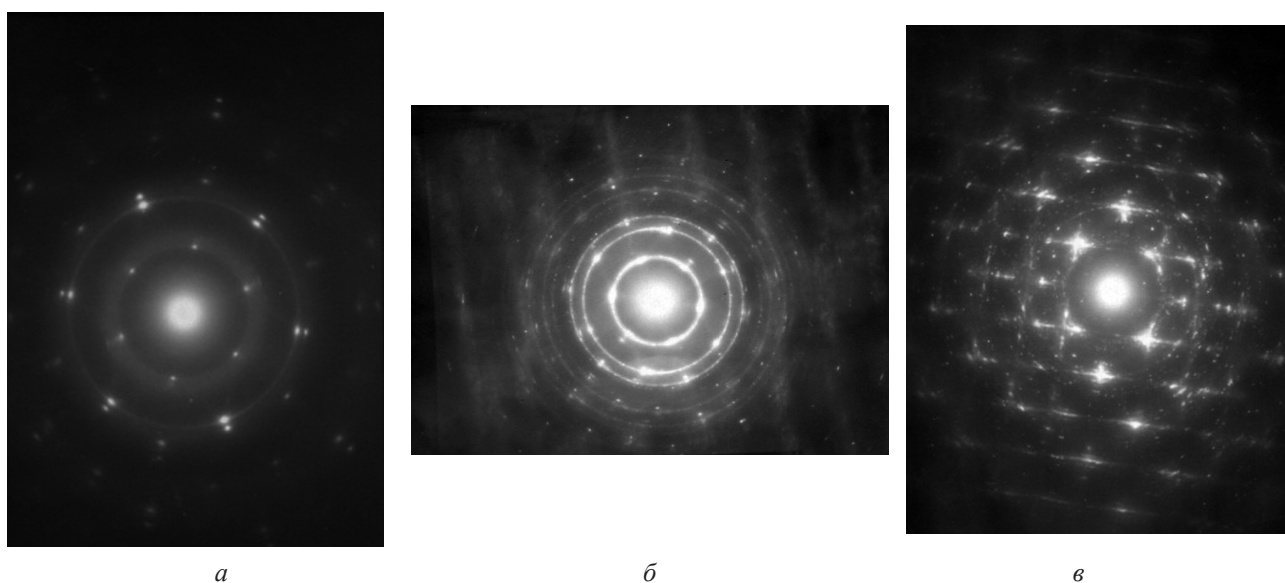


Рис. 1. Электронограммы от гетероструктур In_2Se_3 — InAs (111) (а и б) и In_2Se_3 — InAs (100) (в), полученных при $T_{\text{n}} = (630 \div 670)$ К, $p_{\text{Se}} = 1,3$ Па

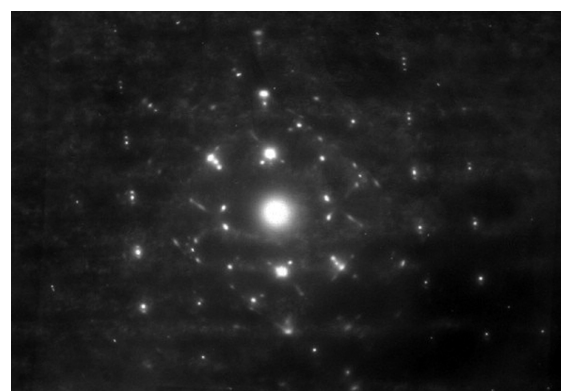
Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний (d_{hkl}) для In_2Se_3 , полученного на поверхности подложек InAs (111) при их отжиге ($T_n = (630 \div 670)$ К) в парах селена (дифракция на просвет)

| d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl |
|----------------|-------------|-------|
| 0,6469 | 20 | 111 |
| 0,3970 | 40 | 220 |
| 0,3383 | 63 | 311 |
| 0,3238 | 27 | 222 |
| 0,2165 | 80 | 511 |
| 0,2082 | 18 | 520 |
| 0,1988 | 100 | 440 |
| 0,1715 | 55 | 533 |
| 0,1695 | 18 | 622 |
| 0,1359 | 5 | 820 |
| 0,1328 | 3 | 822 |
| 0,1230 | 4 | 842 |
| 0,1151 | 4 | 844 |
| 0,1083 | 5 | 1022 |
| 0,0915 | 2 | 1222 |

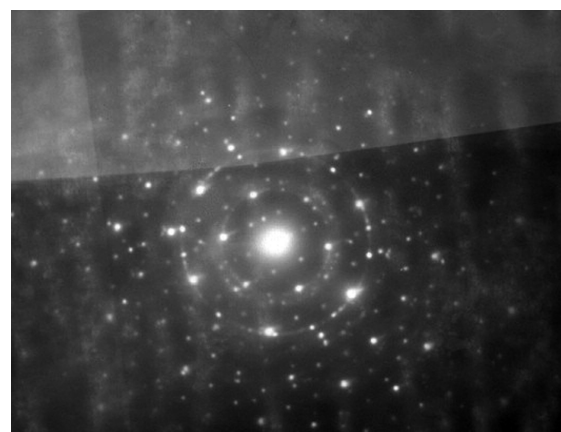
электронов системы рефлексов, отвечающих направлению слоя $\langle 111 \rangle$ (рис. 2 б), так и поликристаллические слои (рис. 2 в). Фазовый анализ сформированных слоев, проведенный по электронограммам, показал, что пленки имеют кубическую кристаллическую модификацию, период которой составляет $a_0 = 1,6890$ нм (табл. 2). Такая структура для соединения In_2Se_3 ранее не наблюдалась.

На поверхностях GaAs (111) и GaAs (100), обработанных в КЗО при температуре подложки $T_n = 773$ К и давлении паров селена $p_{\text{Se}} = 4,2$ Па и $p_{\text{Se}} = 42$ Па (температура источника селена при этом составляла 553 К и 613 К соответственно), элементный состав кристаллизующихся пленок по данным РСМА соответствовал стехиометрии соединения Ga_2Se_3 .

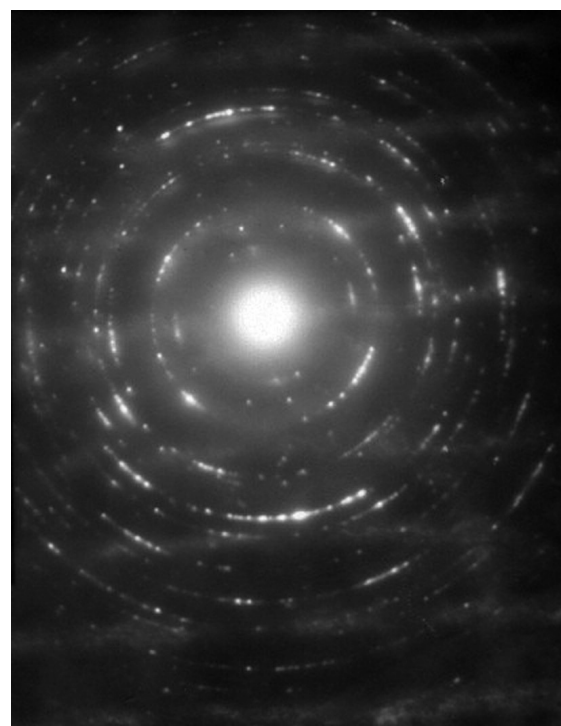
При $T_n = 773$ К и $p_{\text{Se}} = 42$ Па за время $t = 20$ мин на поверхности GaAs (111) и GaAs (100) формируются слои Ga_2Se_3 с кубической кристаллической решеткой, период которой $a_0 = 1,0893$ нм (табл. 3). За такое же время при $T_n = 773$ К и $p_{\text{Se}} = 412$ Па на подложках GaAs (111) и GaAs (100) формировались пленки Ga_2Se_3 , имеющие кубическую кристалли-



а



б



в

Рис. 2. Электронограммы гетероструктур In_2Se_3 — InAs (100) (а) и In_2Se_3 — InAs (111) (б и в), полученных при $T_n = (630 \div 670)$ К, $p_{\text{Se}} = 1,3$ Па

Таблица 2. Значение межплоскостных расстояний (d_{hkl}) для In_2Se_3 , полученного на поверхности подложек InAs (111) при отжиге ($T_n = (670 \div 710)$ К) в парах селена (дифракция на просвет)

| d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl |
|----------------|-------------|-------|
| 0,9728 | 2 | 111 |
| 0,5957 | 40 | 220 |
| 0,5080 | 4 | 311 |
| 0,3768 | 3 | 420 |
| 0,3249 | 100 | 511 |
| 0,2982 | 4 | 440 |
| 0,2848 | 15 | 531 |
| 0,2812 | 10 | 600 |
| 0,2542 | 7 | 622 |
| 0,2260 | 8 | 642 |
| 0,2195 | 12 | 731 |
| 0,2044 | 7 | 820 |
| 0,1992 | 85 | 822 |
| 0,1701 | 30 | 933 |
| 0,1479 | 4 | 955 |
| 0,1373 | 3 | 1064 |
| 0,1201 | 2 | 1086 |

ческую модификацию с параметром решетки $a_0 = 1,6293$ нм (табл. 4). Следует отметить, что Ga_2Se_3 с такими кристаллическими решетками получен впервые.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе кристаллические модификации In_2Se_3 и Ga_2Se_3 по характеру последовательности межплоскостных расстояний и распределению интенсивностей рефлексов (табл. 1—4), на наш взгляд, идентичны известным из литературы дефектным структурам с упорядоченными вакансиями, а именно, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ($a_0 = 1,0734$ нм) [14] и In_2Te_3 ($a_0 = 1,8486$ нм) [15]. Кроме того, обнаруженная в работе модификация In_2Se_3 ($a_0 = 1,1243$ нм) имеет период идентичности, удвоенный от параметра решетки In_2Se_3 с дефектной неупорядоченной структурой сфалерита ($a_0 = 0,56$ нм), описанной в работе [8]. То же справедливо и в отношении модификации Ga_2Se_3 ($a_0 = 1,0893$ нм), для которой период идентичности удвоен от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы Ga_2Se_3 ($a_0 = 0,5429$ нм) [10]. На наш взгляд, это также является косвенным подтверждением факта упорядочения вакансий в этих кристаллических структурах, поскольку для известной дефектной упорядоченной структуры на базе $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ типа шпинели период идентичности удвоен от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы того

Таблица 3. Значение межплоскостных расстояний (d_{hkl}) для Ga_2Se_3 , полученного на поверхности подложек GaAs (111) и GaAs (100) при отжиге ($T_n = 773$ К) в парах селена ($p_{\text{Se}} = 4,2$ Па) (дифракция на отражение)

| d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl | d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl |
|----------------|-------------|-------|----------------|-------------|-------|
| 0,6279 | 30 | 111 | 0,1984 | 7 | 521 |
| 0,5430 | 7 | 200 | 0,1925 | 100 | 440 |
| 0,4440 | 7 | 211 | 0,1869 | 8 | 530 |
| 0,3845 | 40 | 220 | 0,1838 | 34 | 531 |
| 0,3277 | 67 | 311 | 0,1815 | 5 | 600 |
| 0,3135 | 25 | 222 | 0,1786 | 5 | 610 |
| 0,2724 | 50 | 400 | 0,1770 | 4 | 611 |
| 0,2638 | 10 | 410 | 0,1720 | 20 | 620 |
| 0,2491 | 20 | 331 | 0,1682 | 8 | 541 |
| 0,2374 | 8 | 421 | 0,1665 | 55 | 533 |
| 0,2224 | 37 | 422 | 0,1641 | 18 | 622 |
| 0,2099 | 75 | 511 | 0,1568 | 47 | 444 |
| 0,2025 | 18 | 520 | 0,1530 | 17 | 551 |

Таблица 4. Значение межплоскостных расстояний (d_{hkl}) для Ga₂Se₃, полученного на поверхности подложек GaAs (111) и GaAs (100) при отжиге ($T_n = 773\text{K}$) в парах селена ($p_{\text{Se}} = 42\text{ Па}$) (дифракция на отражение)

| d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl | d_{hkl} , нм | I/I_0 , % | hkl |
|----------------|-------------|-------|----------------|-------------|-------|
| 0,9404 | 3 | 111 | 0,1424 | 2 | 955 |
| 0,5759 | 4 | 220 | 0,1377 | 2 | 1062 |
| 0,4911 | 4 | 311 | 0,1358 | 7 | 1200 |
| 0,3643 | 3 | 420 | 0,1321 | 3 | 1064 |
| 0,3135 | 100 | 511 | 0,1308 | 4 | 975 |
| 0,2879 | 4 | 440 | 0,1273 | 3 | 886 |
| 0,2754 | 10 | 531 | 0,1246 | 17 | 993 |
| 0,2715 | 7 | 600 | 0,1228 | 2 | 1244 |
| 0,2456 | 10 | 622 | 0,1218 | 2 | 977 |
| 0,2177 | 8 | 642 | 0,1152 | 2 | 1086 |
| 0,2121 | 9 | 731 | 0,1144 | 2 | 1191 |
| 0,1976 | 7 | 820 | 0,1119 | 2 | 1282 |
| 0,1919 | 100 | 822 | 0,1108 | 15 | 1266 |
| 0,1822 | 2 | 840 | 0,1081 | 3 | 1195 |
| 0,1788 | 4 | 753 | 0,1060 | 2 | 10106 |
| 0,1637 | 30 | 933 | 0,1046 | 8 | 999 |
| 0,1597 | 3 | 862 | 0,1034 | 3 | 12102 |
| 0,1568 | 3 | 666 | 0,1029 | 2 | 1197 |
| 0,1512 | 2 | 864 | 0,1011 | 2 | 1480 |

же соединения ($a_0 = 0,5358\text{ нм}$) [16]. В свою очередь модификации In₂Se₃ ($a_0 = 1,6890\text{ нм}$) и Ga₂Se₃ ($a_0 = 1,6293\text{ нм}$) имеют периоды идентичности, утроенные от соответствующих сфалеритных структур с неупорядоченными вакансиями [8—10]. Данный факт позволил нам предположить, что рассматриваемые кристаллические модификации аналогичны структуре In₂Te₃ ($a_0 = 1,8486\text{ нм}$) [15], которая имеет период идентичности, утроенный от параметра решетки неупорядоченной сфалеритной фазы того же соединения ($a_0 = 0,6163\text{ нм}$) [1, 2], и интерпретируется как дефектный сфалерит с упорядоченными стехиометрическими вакансиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе кристаллические кубические модификации In₂Se₃ и Ga₂Se₃ ранее в литературе не описывались. На наш взгляд, фор-

мирование таких фаз возможно только на полярных плоскостях (111) и (100) соединений, кристаллизующихся в структуре типа цинковой обманки. По всей видимости, это объясняется особенностью упаковки атомов в таких структурах и высокой долей ионности связей. Именно ориентирующее влияние полярных плоскостей InAs и GaAs позволяет сохранять в слоях In₂Se₃ и Ga₂Se₃ кристаллические структуры с большими периодами идентичности. Поэтому такие кристаллические модификации In₂Se₃ и Ga₂Se₃ могут существовать только в виде тонких пленок.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» по гос. контракту № 16.516.11.6098 от 08.07.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. Радио, 1968. 222 с.
2. Абрикосов Н. Г., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высш. Шк. 1975, 302 с.
4. Сысоев Б. И., Антюшин В. Ф., Стрыгин В. Д., Моргунов В. Н. // ФТП. 1986. Т. 56. № 5. С. 913—915.
5. Postnikov V. S., Sysoev B. I., Budanov A. V., et al. // Phys. Stat. Sol. 1988. (a). V. 109. P. 467—483.
6. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 1. С. 131—135.
7. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281—1299.
8. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Агапов Б. Л., и др. // Неорг. Материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1037—1041.
9. Сысоев Б. И., Стрыгин В. Д., Чурсина Е. И. и др. // Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1583—1585.
10. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 5—724.
11. Агапов Б. Л., Безрядин Н. Н., Сыноров Ю. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2007. № 12. С. 62—65.
12. Hahn H., Klinger W. // Zs. Anerg. Chem. 1949. № 97. P. 2606—2618.
13. Безрядин Н. Н., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 1—3.
14. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 32—456.
15. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 32—1488.
16. JCPDS-ICDD, 1995, PDF-2 Sets 1—45 database, Newton Square, PA 19073, USA, card № 5—731.

Буданов Александр Владимирович — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Budanov Aleksandr V. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Татохин Евгений Анатольевич — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Tatokhin Evgeniy A. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Стрыгин Владимир Дмитриевич — профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Strygin Vladimir D. — professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (909) 2106999, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Руднев Евгений Владимирович — доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Rudnev Evgeniy V. — associate professor of department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru