

УДК 548.4

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe<Sn>

А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, А.А. Сафарзаде *

Научно-исследовательский институт транспорта и авиакосмических проблем
Национальной Академии Авиации Азербайджана
Аэропорт Бина, 25-й км, Баку, 1045, Азербайджан

Изучены процессы образования наноразмерных дефектов на поверхностях слоистых кристаллов, а также формирования на них полупроводниковых наноструктур. Для исследования морфологических характеристик поверхности применен метод атомно-силовой микроскопии. Выявлены морфологические особенности наноструктур на сколотой поверхности кристалла GaSe, содержащего 0,01 % Sn при нормальных условиях.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее важных предметов изучения в физике поверхности является исследование влияния изменяющих локальную электронную структуру примесей или дефектов в материалах на их физические свойства.

Селенид галлия (GaSe) является слоистым полупроводником группы $A^{III}B^{VI}$ с ярко выраженной структурной анизотропией. Анизотропные свойства слоистых полупроводниковых кристаллов (СК) обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле. Известно, что СК GaSe обладают большим количеством структурных дефектов, в том числе, дефектами упаковки и наличием линейных дислокаций [1]. Для достижения желаемых свойств кристалла необходимо определить оптимальный состав матричного вещества и размеры нанообразований поверхности.

В последнее время интерес исследователей привлекают наночастицы полупроводниковых материалов, что обусловлено возможностью варьировать их свойства в широком диапазоне путем изменения размеров частиц при постоянной химической формуле.

Каждый слой GaSe имеет толщину в 4 атома (тетраслой), внутри которого преобладает сильная ковалентная связь. Между собой такие тетраслои объединяются слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от типа стыковки слоев, различают три отдельных политипа: β , ϵ и γ . Изображение кристаллической решетки ϵ -политипа GaSe приведено на рис. 1 ($a = b = 3,755 \text{ \AA}$, $c = 15,996 \text{ \AA}$) [2].

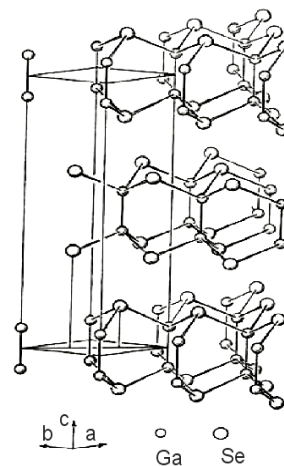


Рис. 1. Кристаллическая структура ϵ -GaSe

На рис. 2, показан отдельный слой GaSe. В этой структуре связи между атомами Ga перпендикулярны плоскости базальной поверхности. Ближайшими соседями каждого атома Ga являются другой атом Ga и три атома Se. Каждый атом Se образует три связи с атомами Ga. Экспериментально установлена длина связи Ga–Ga – $2,35 \text{ \AA}$, и Se–Ga – $2,47 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка является гексагональной. Большая часть тетраслоев смещены друг относительно друга [3].

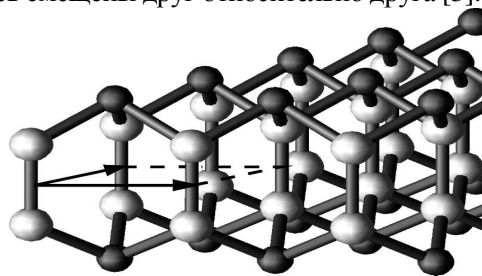


Рис. 2. Тетраслой GaSe. Светлые цвета соответствуют атомам Ga, темные – Se. Стрелками обозначены векторы гексагональной решетки

* контактный автор safarzade@yandex.ru

Процессы образования наноразмерных дефектов на сколотых поверхностях СК, а также формирование на них полупроводниковых наноструктур мало изучены. Можно считать, что самоорганизация в межслоевом пространстве слоистых кристаллов благодаря взаимодействию диффундирующих атомов (обусловленному коллективным поведением всей межслоевой системы) с внутренней поверхностью приводит к интеграции этих взаимодействий. Подбирая соответствующие примеси и матрицу, можно контролировать формирующиеся межслоевые нанобъекты и создавать соответствующие продукты самоорганизации. При этом свойства наноструктур определяются морфологией поверхности, воздействием примесных атомов и условиями роста

Интерес к исследованию поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) связан с необходимостью получения различных наноструктур с размерами до 100 нм. Качество поверхности исследовалось в основном с точки зрения ее химического состава без учета распределения наноэлементов и морфологии поверхности. Применение метода АСМ дало возможность оперативного проведения исследований формы рельефа и фазового контраста (распределения неоднородности свойств) полупроводниковых поверхностей на субмикронном и наноуровне. Упорядоченные наноструктуры могут возникать в различных системах в процессе роста СК. Учитывая физические механизмы спонтанного возникновения упорядоченных наноструктур и создание новых классов наноструктур полупроводников $A^{III}B^{VI}$, можно поставить задачу по выявлению наноступенчатых межслоевых структур и других нанофрагментов в СК. Проведенные исследования показали [4–6], что рельеф и однородность могут быть важными дополнительными характеристиками качества поверхности. Существенным результатом этих исследований стало установление фрактального характера рельефа, фазового контраста и потенциала поверхности полупроводников в т.н. локальном приближении [7].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований использовались структуры $GaSe\langle Sn\ 0,01\ \% \rangle$, выращенные методом Бриджмена. Считается, что поверхность слоистых соединений $A^{III}B^{VI}$, полученная путем скола, является совершенной не

только геометрически, но и в смысле инертности к сорбции сторонних атомов из атмосферы [10]. Анизотропия химических связей внутри и между слоями GaSe позволяет при сколе получать атомарно-гладкую поверхность с низкой плотностью поверхностных состояний ($< 10^{10}\ \text{см}^{-2}$) [8–11].

Получение исследуемой поверхности производилось путем скалывания лезвием либо расслоением СК адгезивной пленкой (скотчем). Сканирование методом АСМ сколотой поверхности, производилось не позже, чем через 3–5 мин, на микроскопе Solver-Next при комнатной температуре *ex situ*. Исследования морфологии проводились при различных параметрах сканирования (шаг скана, рабочая точка, усиление обратной связи и т.д.) и на большом числе сколотых различными способами поверхностях $GaSe\langle Sn \rangle$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор олова в качестве примеси обусловлен тем, что оно сильно влияет на электрические, фотоэлектрические и другие свойства СК типа GaSe из группы $A^{III}B^{VI}$.

В GaSe концентрация дефектов, возникающих из-за вакансии Ga, достигает $\sim 10^{17}\ \text{см}^{-3}$. В зависимости от содержания Sn, удельное сопротивление GaSe изменяется от 10^4 до 10^9 Ом·см и резко меняется fotocувствительность (примерно на 4–5 порядков). Обычно методом Бриджмена получается *p*-GaSe. Подвижность дырок в зависимости от концентрации и типа примесей изменяется в интервале $20\text{--}50\ \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Так как Sn является четырехвалентным элементом, то увеличение его содержания в *p*-GaSe соответствует компенсации акцепторных уровней и приводит к увеличению удельного сопротивления материала. Для полупроводников группы $A^{III}B^{VI}$ часть электронов, возможно, образуют связи между атомами металла, что не дает им перемещаться непрерывно в структуре кристалла [12].

При внедрении атомов примесных металлов в решетку GaSe собственные структурные дефекты в подрешетке исчезают, кроме того, они могут сформировать промежуточный слой, ограниченный связями халькогена и приводящий к образованию Se-Ga-Ga-Se-Me стратифицированных пакетов [13].

На поверхности тетраэдра валентные состояния фактически заняты, что приводит к низким

концентрациям поверхностных состояний. Эта особенность позволяет использовать материалы $A^{III}B^{VI}$ в качестве активных элементов в люминесцентных диодах и микролазерах [13].

Сканирование методом АСМ сколотой поверхности показало, что в направлении базальной грани (0001) сформированы нанофрагменты в режиме ступенчато-слоевого роста.

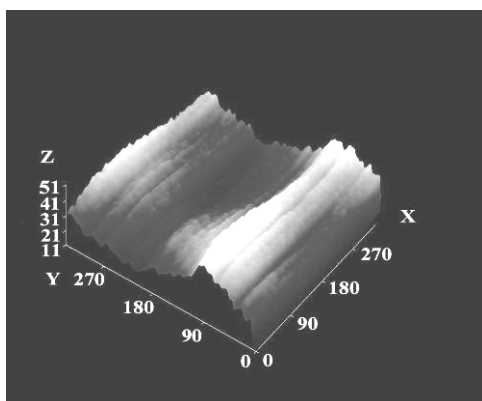


Рис. 3. АСМ-изображение в 3D-масштабе поверхности кристалла GaSe⟨Sn⟩ ($300 \times 300 \text{ нм}^2$)

Максимальная разность высот по направлению (0001) выбранной поверхности составляет 40 нм и имеет вид гофры, поперек которой, видимо, и происходит процесс самоорганизации поверхности GaSe с внедренной примесью Sn. Это является причиной анизотропии механической прочности и ангармонизма сил связи между слоями. Как видно из рис. 4б, самоорганизованные гофрированные структуры имеют фрактальную профилограмму с разностью высот в несколько нанометров.

На рис. 3 представлено 3D-изображение поверхности GaSe⟨Sn⟩ на сканированном участке $300 \times 300 \text{ нм}^2$. АСМ-изображения показывают, что атомы Sn в процессе роста и кристаллизации при интеркаляции в слои Se^1-Se^1 кристалла GaSe упорядочиваются по ступеням и нановыступам, образуя фрактальные структуры на гофрированной поверхности.

Сканирование методом АСМ участка поверхности кристалла GaSe⟨Sn⟩ со сторонами порядка десятков микрон не изменяло структуры поверхности и ее морфологии. Возникновение гофрированной структуры можно объяснить направленной миграцией атомов вдоль поверхности, что вызывает развитие на поверхности полупроводниковых кристаллов волнообразных и ступенчатых структур.

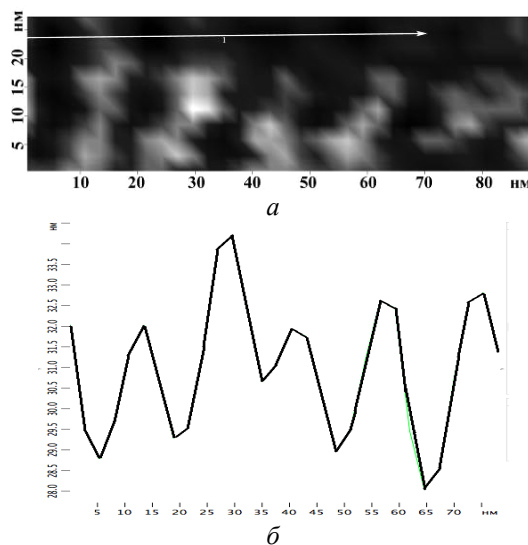


Рис. 4. АСМ-изображение произвольной области поверхности из рис. 1 ($30 \times 90 \text{ нм}^2$) – а; профилограмма сечения 1 на поверхности из рис. 2а – б

На рис. 4а показано 2D-изображение сканированного методом АСМ участка поверхности $30 \times 90 \text{ нм}^2$ с указанием стрелкой направления сечения, по которому снята профилограмма (рис. 4б). Как видно из рис. 4б, высота профиля колеблется в пределах 4–7 нм, а латеральные размеры могут достигать 10 нм.

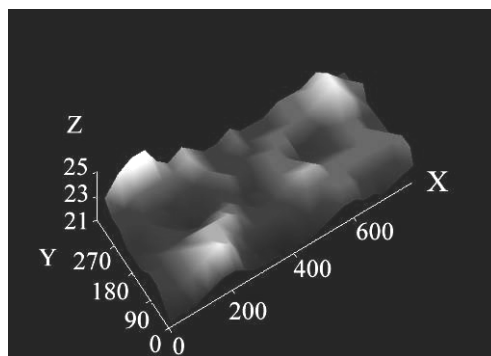


Рис. 5. Наноразмерные полости в форме шестиугольника в верхнем слое GaSe

В верхнем слое GaSe наблюдаются (рис. 5) образованные наноразмерные полости (НП), которые в плоскости (0001) имеют форму шестиугольника. Формирование НП происходит в результате разрыва ковалентных связей внутри верхнего слоя СК. Такой дефект образуется при интеркаляции атомов Sn, возможного в случае выполнения стерического (размерного) условия. Расстояние между атомами Se в атомной плоскости анионов составляет $\sim 3,75 \text{ \AA}$, а расстояние между атомами Se и Ga внутри слоя $\sim 2,47 \text{ \AA}$, что больше радиуса Sn $\sim 1,1 \text{ \AA}$.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы методом АСМ были исследованы поверхности кристаллов GaSe<Sn>, выращенных методом Бриджмена в направлении базальной грани (0001). Форма, латеральный размер и распределение наноразмерных полостей в верхнем слое кристалла GaSe<Sn> зависят от типа интеркалянта (электроотрицательности, размера атомов), величины и распределения поверхностных напряжений, а также от технологических условий выращивания GaSe с примесью Sn.

ЛИТЕРАТУРА

1. Basinski Z.S., Dove D.B., Mooser E. Relationship between structures and dislocation in GaS and GaSe // *Helv. Phys. Acta.* – 1961. – V. 34. – P. 373–378.
2. Allakhverdiev K., Hana S., Kulibekov(Ulubeyov) A. et al. Room-temperature mid-, and far-infrared absorption and electrical properties of intercalated GaSe and TlInS₂ crystals // *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* – 2005. – V. 26. – P. 1741–1749.
3. Cote M., Cohen M.L. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 4277–4280.
4. Божков В.Г., Торхов Н.А., Ивонин И.В., Новиков В.А. Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом сканирующей атомно-силовой микроскопии // *Физика и техника полупроводников.* – 2008. – Т. 42, № 5. – С. 546–554.

5. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 38–47.
6. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А. Фрактальный характер распределения неоднородностей потенциала поверхности n-GaAs(100) // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. – Т. 43, № 5. – С. 577–580.
7. Божков В.Г., Торхов Н.А., Новиков В.А. и др. Влияние различных обработок на фрактальный характер рельефа поверхности арсенида галлия // *Поверхность.* – 2011. – № 1. – С. 81–96.
8. Terhell I.C.I. Polytypism in the III-VI layer compounds // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 1983. – V. 7. – P. 55–110.
9. Guesdon J.P., Kobbi B., Julien C., Balkanski M. Electrical and photovoltaic properties of In_xSe_{1-x} thin films // *Phys. Status Solidi A.* – 1987. – V. 102. – P. 327–325.
10. Williams R.H., McAvej A.J. Electron emission studies from GaSe surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1972. – V. 9. – P. 867–870.
11. Pearson W.B. The crystal structures of semiconductors and a general valence rule // *Acta Crystallogr.* – 1964. – V. 17. – P. 1–15.
12. Cuculescu E., Evtodiev I., Caraman M., Leontiev L. Study of generation-recombination processes of non-equilibrium charge carriers in single crystalline thin GaSe(Cu) films // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2006. – V. 8. – P. 112–118.

Поступила 27.05.2011, принята 06.06.2011

Особливості структури сколотих поверхонь шаруватих кристалів GaSe<Sn>

А.М. Пашаєв, Б.Г. Тагієв, А.А. Сафарзаде

Науково-дослідний інститут транспорту і авіакосмічних проблем Національної Академії Авіації Азербайджану
Аеропорт Біна, 25-й км, Баку, 1045, Азербайджан, safarzade@yandex.ru

Вивчено процеси утворення нанорозмірних дефектів на поверхнях шаруватих кристалів, а також формування на них напівпровідникових наноструктур. Для дослідження морфологічних характеристик поверхні використано метод атомно-силової микроскопії. Виявлено морфологічні особливості наноструктур на сколотій поверхні кристала GaSe, що містить 0,01 % Sn за нормальних умов.

Structure peculiarities of sheared surfaces of layered crystals GaSe<Sn>

A.M. Pashayev, B.G. Tagiev, A.A. Safarzade

National Academy of Aviation of Azerbaijan Scientific Research Institute TAKP,
Bina of 25 km, Baku, 1045, Azerbaijan, safarzade@yandex.ru

The processes of formation of nanosized defects on the surfaces of layered crystals and the formation of semiconductor nanostructures on them have been studied. The atomic force microscopy method for examination of the surface morphological characteristics has been used. Morphological features of nanostructures have been revealed on sheared surface of crystalline GaSe containing 0.0 % Sn under normal conditions.