

УДК 538.911

РЕКОНСТРУКЦИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ
 $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$ (100) и $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{InAs}$ (100)

© 2011 г. Н. Н. Безрядин, Г. И. Котов, С. В. Кузубов, Я. А. Болдырева, Б. Л. Агапов

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: phys@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 20.04.2010 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ) исследована поверхность подложек GaAs(100) и InAs(100) после термической обработки в парах селена. Анализ гетероструктур методами ПЭМ и ДБЭ подтверждает эпитаксиальный псевдоморфный рост фазы селенида галлия Ga_2Se_3 (100) и селенида индия In_2Se_3 (100) с упорядоченными стехиометрическими вакансиями катиона. Предлагается модель атомной структуры поверхности Ga_2Se_3 (100) и In_2Se_3 (100), в рамках которой обсуждается реконструкция с (2×2) поверхности GaAs(100) и InAs(100) после обработки в парах селена.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка в газообразных и жидких халькогенсодержащих (сера, селен и теллур) средах является эффективным способом модифицирования электронной и кристаллической структуры поверхности полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ [1]. Термическая обработка подложек полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (GaAs, InAs) в парах халькогенов приводит к снижению плотности поверхностных электронных состояний за счет образования тонкого слоя халькогенида галлия или индия [2, 3]. Кроме того, в процессе гетеровалентного замещения (ГВЗ) изменяется структура поверхности и границы раздела [2, 4, 5]. В [6] авторы методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) показали, что на отожженной с адсорбированным селеном поверхности GaAs(001) наблюдаются в зависимости от температуры различные реконструкции: $(2 \times 1) - 520 - 670 \text{ K}$, $(2 \times 3) - 770 \text{ K}$, $(4 \times 3) -$ выше 870 K . В других работах авторы исследовали поверхность GaAs(001) после термической обработки в потоке халькогенов и установили, что наиболее стабильной является реконструкция (2×1) независимо от вида халькогена (сера, селен или теллур) [7–10]. В [11, 12] методом дифракции медленных электронов исследовали поверхность InAs(001) с адсорбированным слоем серы после термического отжига и также обнаружили реконструкцию (2×1) . Теоретическими расчетами (на основе теории плотности функционала и псевдопотенциала) показано, что адсорбция атомов Se или Te на поверхность GaAs(001) должна приводить к образованию стабильной реконструкции (2×1) слоя халькогенида галлия и минимизации поверхностной энергии [13]. Во всех предыдущих работах [7–12] толщина образовавшегося слоя халькогенида на поверхности GaAs(100) или

InAs(100) составляет один или несколько атомных монослоев. Авторы [14] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали границу раздела гетероструктуры $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$ (100), полученную молекулярно-лучевой эпитаксией при температуре подложки GaAs(100) 670 K (толщина слоя Ga_2Se_3 45 nm), и интерпретировали совокупность дифракционных изображений как реконструкцию $c(2 \times 2)$.

В данной работе представлены результаты исследований с помощью ПЭМ и ДБЭ реконструкции и структурно-фазовых превращений на поверхности арсенидов GaAs(100) и InAs(100) на начальной стадии реакции ГВЗ мышьяка селеном.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подложки InAs(100) подготавливались методом химико-динамического полирования (ХДП) в смеси азотной, плавиковой и серной кислот $2.5\text{HNO}_3:20\text{HF}:10\text{H}_2\text{SO}_4$. Подложки GaAs(100) подготавливались методом ХДП в смеси серной кислоты, перекиси водорода и воды $5\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$. Непосредственно перед помещением в квазизамкнутый реактор вакуумной установки образцы промывались в растворе соляной кислоты $1\text{HCl}:10\text{H}_2\text{O}$ для удаления собственных оксидов, которые могли образоваться в процессе ХДП. Образцы для исследований получали обработкой в парах селена в следующих технологических режимах: температура подложки GaAs(100) от 600 до 620 K , длительность процесса от 1 до 5 min . Для образцов InAs(100): температура подложки от 500 до 570 K , длительность процесса от 1 до 15 min , парциальное давление паров селена в реакторе 1.5 Pa во всех процессах. Толщина образовавшегося слоя селенида $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ не

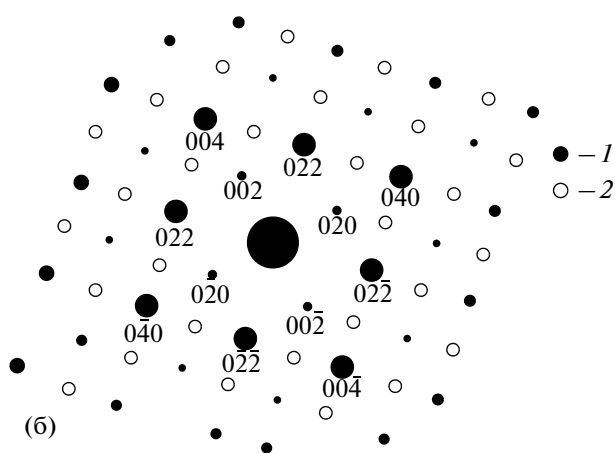


Рис. 1. Микродифракционное изображение поверхности GaAs(100), обработанной в парах селена в течение 1 мин ($T_{\text{п}} = 600$ К) (а), и соответствующая ей схема (б): 1 – основные рефлексы, 2 – сверхструктурные рефлексы.

превышала 15 нм (оценка проводилась по поперечному сколу образцов с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM – 6380LV при увеличении $\times 50000$). Более низкая по сравнению с GaAs температура подложки для InAs обусловлена меньшей термической устойчивостью этого полупроводника к диссоциации.

Методом ДБЭ на электронографе ЭГ-100М при ускоряющем напряжении 80 кВ были получены электронограммы на отражение, а с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении 200 кВ – микродифракционные изображения образцов InAs(100) и GaAs(100) до и после термической обработки в парах селена. Утонение образцов для дифракционных исследований в ПЭМ проводилось с обратной стороны образца в два этапа. Сначала методом абразивной шлифовки делалось

углубление сферической формы, затем проводилось ионное распыление в вакууме (6×10^{-4} Па).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что реконструкция поверхности GaAs(100) существенно зависит от длительности и температуры отжига в парах селена, т.е. от концентрации селена на поверхности или в приповерхностной области. После отжига поверхности GaAs(100) в парах селена в течение 1 мин при температуре подложки $T_{\text{п}} = 600$ К на микродифракционном изображении наблюдаются сверхструктурные рефлексы $hkl = \{013\}, \{033\}$, что свидетельствует об удвоении периода в реальном пространстве в обоих направлениях $\langle 110 \rangle$ (рис. 1). На представленном микродифракционном изображении отражения $\{011\}$ визуально не обнаруживаются, предположительно, ввиду их малой интенсивности.

Поскольку сверхструктурные рефлексы $hkl = \{011\}, \{013\}, \{033\}$ запрещены и отсутствуют на микродифракционном изображении исходной поверхности GaAs(100), то их появление можно объяснить образованием новой упорядоченной фазы. Ранее было установлено, что после отжига GaAs в парах селена на поверхности образуется селенид галлия $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$, который является изоэлектронным аналогом GaAs и также кристаллизуется в решетке сфалерита [2]. Тогда систему сверхструктурных рефлексов можно отнести к слою наноразмерной толщины образовавшейся фазы $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3(100)$, которая должна быть реконструирована по типу $c(2 \times 2)$. При этом экспериментальные значения d в решетке $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ ближе к табличным значениям для GaAs, чем к соответствующим значениям для $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$. Это является следствием псевдоморфизма тонких слоев $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ к подложке из арсенида галлия, так как исследуемые соединения (GaAs и Ga_2Se_3) кристаллизуются в решетке сфалерита и имеют близкие значения параметров кристаллических решеток (соответственно 0.565 и 0.542 нм).

На рис. 2 представлена вакансионная модель атомной структуры поверхности $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3(100)c(2 \times 2)$ с упорядоченными вакансиями галлия, в которой $1/4$ (25%) узлов катионной подрешетки вакантна, несмотря на то, что для объемной фазы $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ концентрация катионных вакансий составляет 33%. Элементарная ячейка такой поверхности по геометрическим размерам соответствует элементарной ячейке реконструированной поверхности GaAs(100) $c(2 \times 2)$. При этом, если в ближайшем к границе раздела слое атомов мышьяка в GaAs(100) $1/4$ узлов будет замещена на атомы селена, то структура такого слоя будет соответствовать реконструкции $c(2 \times 2)$ и определять соответствующее количество вакансий в последующем слое атомов галлия уже в

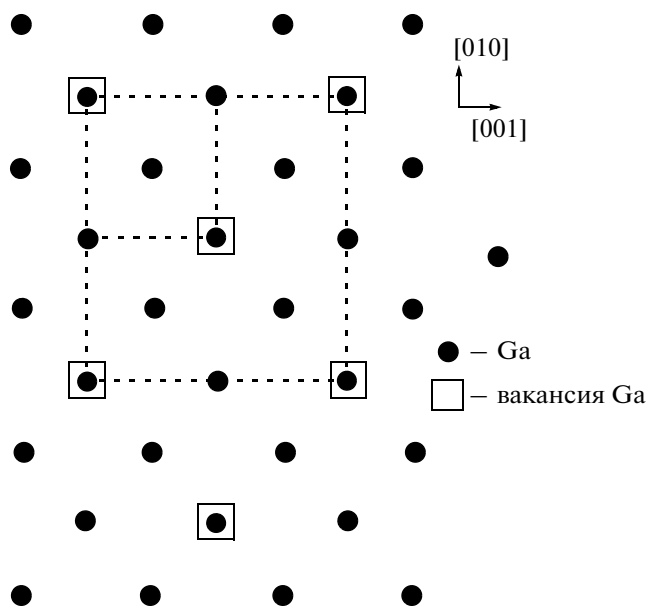


Рис. 2. Вакансионная модель атомной структуры поверхности α - $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)c(2 \times 2)$.

$\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$. Таким образом, реконструированная поверхность $\text{GaAs}(100)c(2 \times 2)$ создает условия для формирования фазы α - $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)c(2 \times 2)$ с 25% упорядоченных вакансий галлия, которая в свою очередь стабилизирует данную реконструкцию, сохраняющуюся на воздухе. Подобная реконструкция $c(2 \times 2)$ предложена для описания атомной структуры границы раздела в гетероструктуре $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}(100)$, полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [14]. В отличие от предложенной модели, реконструкцию $c(2 \times 2)$ авторы [14] объясняют существованием упорядоченного слоя атомов галлия, содержащим 50% вакансий галлия. Методом ПЭМ в [15] исследовали гетероструктуру $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}(100)$, полученную методом молекулярно-лучевой эпитаксии, и обнаружили утроение периода идентичности в Ga_2Se_3 вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, что соответствует упорядоченной фазе β - Ga_2Se_3 [15].

После отжига поверхности $\text{GaAs}(100)$ в парах селена в течение 5 мин и $T_{\text{п}} = 600$ К на микродифракционном изображении, представленном на рис. 3, кроме сверхструктурных рефлексов реконструкции $c(2 \times 2)$, наблюдаются новые дополнительные рефлексы, соответствующие кристаллографическим плоскостям (310) и (110) . По мере увеличения длительности отжига возрастает концентрация атомов селена на границе раздела и, следовательно, увеличивается концентрация вакансий галлия с 25 до 33%, соответствующих объемной фазе α - Ga_2Se_3 . В соответствии со стехиометрией в упорядоченной структуре объемного Ga_2Se_3 2/3 атомов Se (тип 1) соседствуют с одной вакансией галлия, а 1/3 атомов Se (тип 2) — с дву-

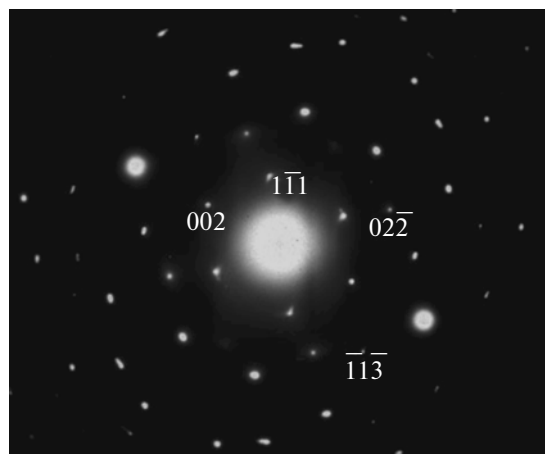


Рис. 3. Микродифракционное изображение поверхности $\text{GaAs}(100)$, обработанной в парах селена в течение 5 мин ($T_{\text{п}} = 600$ К).

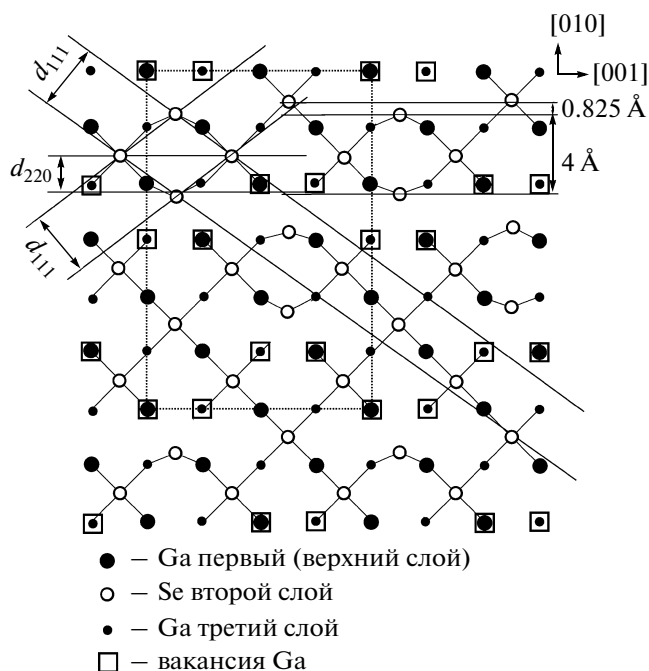


Рис. 4. Вакансионная модель атомной структуры поверхности $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$ с упорядоченными стехиометрическими вакансиями галлия.

мя вакансиями галлия, т.е. в селениде галлия существуют “различающиеся” атомы селена. На рис. 4 изображена атомная поверхность α - $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$ с 33% вакансий галлия, представляющая собой формальную реконструкцию (2×3) без дальнего порядка. Именно на такой поверхности существует 2/3 атомов Se первого типа и 1/3 — второго. Атомы селена второго типа смещаются (релаксируют) от двух ближайших вакансий галлия вдоль направления $[010]$ на 0.826 Å и тем са-

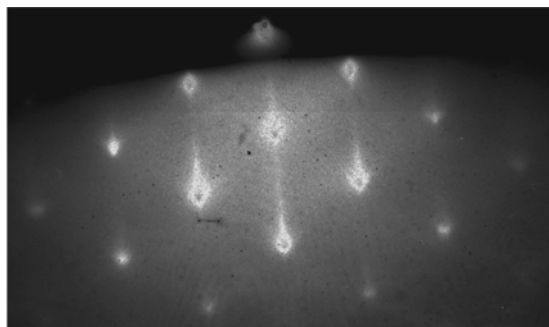


Рис. 5. Электронограмма в азимутальном направлении [011] поверхности GaAs(100), обработанной в парах селена в течение 5 мин ($T_{\text{п}} = 600$ К).

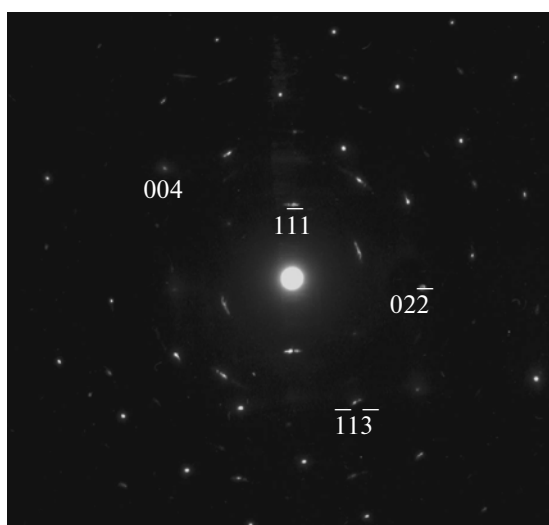


Рис. 6. Микродифракционное изображение поверхности InAs(100), обработанной в парах селена в течение 5 мин ($T_{\text{п}} = 500$ К).

мым приводят к дополнительным межплоскостным расстояниям d_{111} , d_{220} . В таком случае в рамках вакансионной модели можно объяснить появление дополнительных рефлексов $\{111\}$, $\{220\}$ на микродифракционном изображении (рис. 3) релаксацией атомов селена второго типа в слое $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$, растущем в направлении [100], параллельном направлению ориентации подложки GaAs(100). Доказательством этого также служит электронограмма, полученная методом ДБЭ на отражение в азимутальном направлении [011] подложки GaAs(100), обработанной в парах селена в течение 5 мин при температуре подложки 600 К (рис. 5). Таким образом, на микродифракционном изображении (рис. 3) наблюдаются “видимые” плоскости (110) и (310), не отвечающие реальному направлению роста слоя Ga_2Se_3 . Кроме того, присутствующие на микродифракционных изображениях (рис. 1, 3) сверхструктурные ре-

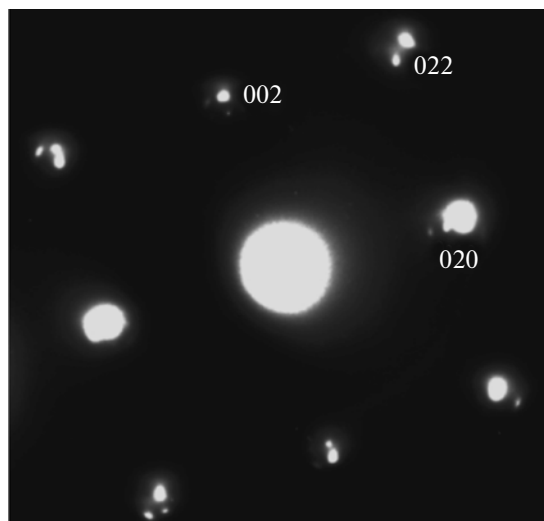


Рис. 7. Микродифракционное изображение поверхности InAs(100), обработанной в парах селена в течение 15 мин ($T_{\text{п}} = 570$ К).

флексы $\{013\}$ и $\{033\}$ за счет релаксации претерпевают изменения и смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний d_{113} и d_{133} соответственно.

В отличие от микродифракционного изображения поверхности GaAs(100) (рис. 1) после отжига поверхности InAs(100) в парах селена в течение 1–5 мин и $T_{\text{п}} = 500$ –530 К на микродифракционном изображении кроме сверхструктурных рефлексов реконструкции $c(2 \times 2)$ уже наблюдаются новые дополнительные рефлексы, соответствующие кристаллографическим плоскостям (310) и (110) (рис. 6). Наблюдаемая дифракционная картина практически полностью идентична микродифракционному изображению GaAs(100) после обработки в парах селена в течение 5 минут и $T_{\text{п}} = 600$ К (рис. 3). Тогда для анализа и интерпретации полученных результатов можно привлечь вакансионную модель атомной структуры, предложенную для GaAs(100).

Таким образом, на поверхности InAs(100) в данных технологических условиях образуется монокристаллическая фаза $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$, подобная α - $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$ с 25% упорядоченных вакансий, и наблюдается одновременно релаксация атомов селена, как и в α - $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$ с 33% неупорядоченных вакансий. При этом постоянная кристаллической решетки $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$, рассчитанная по микродифракционному изображению, равна 0.605 нм, что соответствует решетке InAs(100).

Увеличение температуры подложки InAs(100) до 570 К и длительности процесса до 15 мин приводит к тому, что на микродифракционном изображении наблюдается только система рефлексов, отвечающая кристаллографической плоскости (100) (рис. 7). Причем хорошо различимо раздво-

ение одноименных рефлексов, что соответствует двум различным фазам ориентации (100): первая, очевидно, — InAs(100), вторая — реконструированная $\text{In}_2\text{Se}_3(100)(1 \times 1)$ с неупорядоченными вакансиями. Постоянная кристаллической решетки $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$, рассчитанная по микродифракционному изображению, равна 0.546 нм, а рассогласование с решеткой InAs около 10%.

Анализ дифракционных картин показывает, что исследуемая фаза селенида индия имеет кубическую решетку, причем экспериментально наблюдаются только те рефлексы, все индексы которых являются числами одинаковой четности, значит, исследуемая фаза имеет ГЦК-решетку. Так как никаких дополнительных погасаний рефлексов не наблюдается, то выполняются общие законы погасания. Этому условию отвечают следующие пр. гр.: $F23$, $Fm-3$, $F432$, $F-43m$, $Fm3m$. Это обстоятельство, а также подобие реакций гетеро-валентного замещения мышьяка на селен в GaAs и InAs позволяют утверждать, что на поверхности InAs(100) впервые наблюдается образование фазы селенида индия $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$, кристаллизующейся в решетке сфалерита (пр. гр. $F-43m$). Наиболее ярко именно для фазы $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$ проявляется псевдоморфизм, так как в объемном виде не существует кристаллическая структура для этой фазы, относящейся к пр. гр. $F-43m$ [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ПЭМ и ДБЭ исследованы структурно-фазовые превращения поверхностей GaAs(100) и InAs(100) после обработки в парах селена. Установлено, что в процессе ГВЗ на поверхности GaAs(100) образуется тонкий (менее 15 нм) монокристаллический псевдоморфный слой халькогенида $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3(100)c(2 \times 2)$ с 25% упорядоченных стехиометрических вакансий галлия, который стабилизирует реконструированную поверхность GaAs(100) $c(2 \times 2)$. По мере увеличения концентрации вакансий катионов с 25 до 33% в слоях халькогенидов $\text{Ga}_2\text{Se}_3(100)$ и $\text{In}_2\text{Se}_3(100)$ за счет

релаксации атомов селена, соседствующих с двумя вакансиями, наблюдается изменение межплоскостных расстояний и частичное нарушение реконструкции $c(2 \times 2)$. Впервые установлен псевдоморфный рост монокристаллической фазы селенида индия $\text{In}_2\text{Se}_3(100)(1 \times 1)$, кристаллизующейся в решетке сфалерита, на подложке InAs(100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281.
2. Сысов Б.И., Безрядин Н.Н., Котов Г.И. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24.
3. Безрядин Н.Н., Татохин Е.А., Арсентьев И.Н. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. № 12. С. 1447.
4. Сысов Б.И., Агапов Б.Л., Безрядин Н.Н., Прокопова Т.В., Шлык Ю.К. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 12. С. 1449.
5. Безрядин Н.Н., Буданов А.В., Татохин Е.А. и др. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1037.
6. Takatani S., Kikawa T., Nakazawa M. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 15. P. 8498.
7. Biegelsen D.K., Bringans R.D., Northrup J.E., Swartz L.-E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 8. P. 5424.
8. Maeda F., Watanabe Y., Scimeca T., Oshima M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 7. P. 4956.
9. Suzuki S., Maeda F., Watanabe Y., Ohno T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Part 1. № 10. P. 5847.
10. Kampen T.U., Zahn D.R.T., Braun W., Gonzalez C. et al. // Appl. Sur. Sci. 2003. V. 212–213. P. 850.
11. Lowe M.J., Veal T.D., McConville C.F. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. Part 1. P. 196.
12. Lowe M.J., Veal T.D., Mowbray A.P., McConville C.F. // Surf. Sci. 2003. V. 544. № 2–3. P. 320.
13. Gundel S., Faschinger W. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 8. P. 5602.
14. Li D., Nakamura Y., Otsuka N. et al. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. P. 1038.
15. Ueno K., Kawayama M., Dai Z.R. et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 207. № 1–2. P. 69.
16. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. 339 с.