

РОСТ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК GaSe, GaTe, InSe

Э.Ю. САЛАЕВ, И.Р. НУРИЕВ, В.Я. ДАНЧЕВ,
А.М. НАЗАРОВ, Н.В. ФАРАДЖЕВ

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана,
AZ1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Yarımkəçirici GaSe, GaTe, InSe birləşmələrinin amorf selluloid və monokristal BaF₂, KCl, slyuda altlıqları üzərində böyümə xüsusiyyətləri və kristal quruluşu elektronografik metodla tədqiq edilmişdir. Bu birləşmələrin kristal mükəmməl epitaksial təbəqələrinin alınmasının optimal şərtləri müəyyən olunmuşdur. Göstərilən birləşmələrin heksaqaonal kristal quruluşu və ədəbiyyat məlumatları ilə uzlaşan parametrlərə (GaSe üçün $a=3,74 \text{ \AA}$; $c=15,89 \text{ \AA}$, GaTe üçün $a=4,06 \text{ \AA}$; $c=16,96 \text{ \AA}$, InSe üçün $a=4,04 \text{ \AA}$; $c=16,90 \text{ \AA}$) malik olmaları təsdiq edilmişdir.

Методом электронографии проведено* исследование особенности роста и структуры полупроводниковых соединений GaSe, GaTe, InSe на аморфных целлулоидных и на монокристаллических подложках BaF₂, KCl, слюды. Определены оптимальные условия получения структурно совершенных эпитаксиальных пленок. Подтверждена принадлежность кристаллической структуры указанных соединений к гексагональной сингонии с параметрами решетки для GaSe $a=3,74 \text{ \AA}$; $c=15,89 \text{ \AA}$, для GaTe $a=4,06 \text{ \AA}$; $c=16,96 \text{ \AA}$ и для InSe $a=4,04 \text{ \AA}$; $c=16,90 \text{ \AA}$, которые хорошо согласуются с литературными данными.

In the present work electronographic research of growth and structure features of thin GaSe, GaTe, InSe films on amorph celluloid and single crystalline BaF₂, KCl, mica substrates been carried out. Optimal conditions for obtaining structurally perfect epitaxial films have been established. Belonging of the crystalline structure of this compositions to hexagonal system with lattice parameters $a=3,74 \text{ \AA}$; $c=15,89 \text{ \AA}$ for GaSe, $a=4,06 \text{ \AA}$; $c=16,96 \text{ \AA}$ for GaTe and $a=4,04 \text{ \AA}$; $c=16,90 \text{ \AA}$ for InSe has been confirmed that are in a good agreement with literature data.

* Работа выполнена при поддержке гранта Украинского Научно-Технологического Центра (проект №3237).

Слоистые полупроводники A³B⁶ являются предметом интенсивных исследований. Широко изучены структура, электрические, оптические и фотоэлектрические свойства этих материалов [1-18]. Интерес к изучению физических свойств соединений A³B⁶ обусловлен особенностями их кристаллической структуры. Элементарная ячейка большинства слоистых полупроводниковых соединений содержит два и больше число идентичных слоев с различными атомами в них. Внутри слоев, связь между атомами осуществляется с помощью сил ионно-ковалентного характера, в то же время связь между соседними слоями Ван-дер-Ваальсового типа.

Кристаллы соединений GaSe, GaTe, InSe окрашены (от рубиново-красного до темно-коричневого цвета) в соответствии с их оптическими свойствами и величиной ширины запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны этих соединений равны: 1,95; 1,63; 1,2 эВ соответственно. Падение значений ширины запрещенной зоны связано с уменьшением доли ионной связи и одновременно возрастанием доли металлической связи в ряду этих соединений. Эти соединения полупроводники дырочного характера с очень малой подвижности носителей заряда и обладают значительной фоточувствительностью [7].

Вышеприведенные исследования, кроме структурных [1-4, 18], проведены в основном на массивных монокристаллах этих соединений. Для современной электроники более перспективным являются их тонкие пленки.

Целью настоящей работы является исследование особенности роста и структуры пленок соединений GaSe,

GaTe, InSe полученных на различных подложках. Необходимость этих исследований продиктованы тем, что все структурные изменения, как известно, отражаются на характеристиках приборов изготовленных на основе этих соединений. В результате проведения указанных исследований, разрабатывается технология получения структурно совершенных пленок с заданными структурными и электрофизическими параметрами. Получение таких пленок дает возможность изготовления различных структур на их основе.

Структура пленок контролировалась электронографическим методом.

Образцы для исследования готовились возгонкой вакууме 10⁻⁴ Па на стандартной вакуумной установке УВН-70А-1, методом конденсации молекулярных пучков из заранее синтезированных сплавов указанных соединений, состав которых определялось рентгенографическим методом. Испарителем источника являлось Кнудсеновская ячейка, изготовленная из особо чистого графита выполненная в виде цилиндра с двумя пробками нагреваемым током и с отверстием в центре диаметром 0,1 мм.

В качестве подложек использовались целлулоидные пленки и монокристаллы BaF₂, KCl, слюды. Температура испарителя и подложки контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термомпары.

Электронографические исследования показали, что конденсация соединений GaSe, GaTe, InSe на целлулоидных подложках, находящихся при комнатной температуре неизменно сопровождалось образованием их аморфных пленок (рис.1,а,б,с).

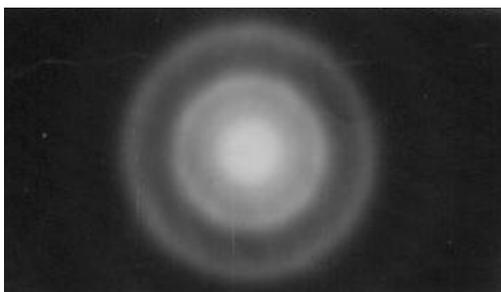


Рис.1.а. Электронограмма аморфной пленки GaSe.

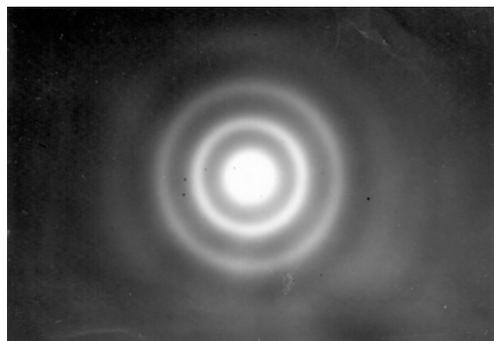


Рис.1.б. Электронограмма аморфной пленки GaTe.

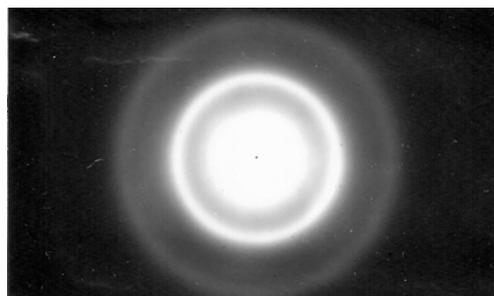


Рис.1.с. Электронограмма аморфной пленки InSe.

Чтобы избежать ориентированного влияния монокристаллических подложек BaF_2 , KCl и слюды и возможного отражения молекул от их горячей поверхности, в процессе возгонки, создавалось особое условие и температура подложек поддерживалась при комнатной. Этим путем на указанных монокристаллических подложках также удалось получить вышеприведенные аморфные пленки исследуемых соединений.

Отжиг полученных пленок в течение 1 часа при $t \approx 200^\circ C$, не изменил картину, они оставались аморфными. Этот результат находится в согласии с данными [2].

Нами установлено, что аморфная фаза GaSe в соответствии [2] чрезвычайно устойчивая при комнатной температуре. Автором [1] определена структура этой фазы и показано, что в первых координационных сферах у аморфного GaSe нет соответствия с решеткой кристаллической фазы. Вместе с тем их физические свойства – проводимость, энергия активации, термо-э.д.с. и другие характерны для кристаллических веществ. Тонкие пленки соединений GaSe, GaTe, InSe, полученные на монокристаллических подложках BaF_2 , KCl , слюды находящихся при $\geq 200^\circ C$ имеют поликристаллическую структуру. На рис.2,а,б,с представлены электронограммы пленок полученные на монокристаллических подложках KCl .



Рис.2.а. Электронограмма поликристаллической пленки GaSe.

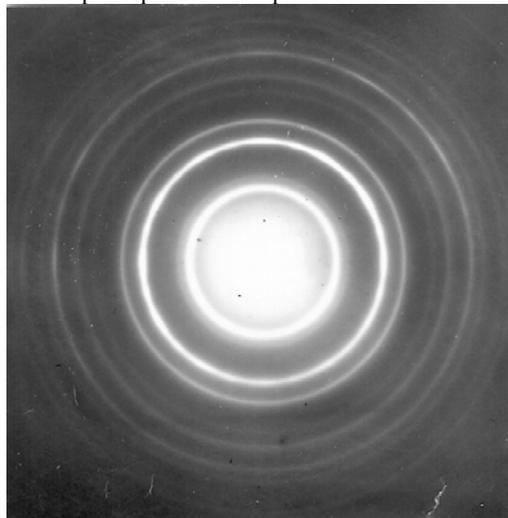


Рис.2.б. Электронограмма поликристаллической пленки GaTe.

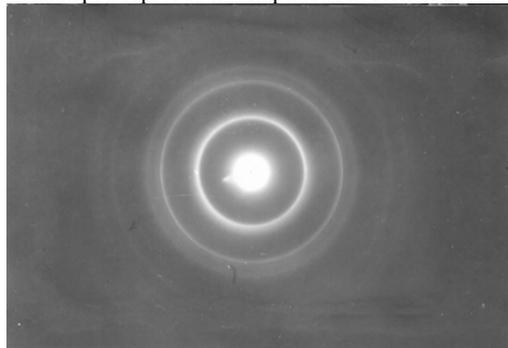


Рис.2.с. Электронограмма поликристаллической пленки InSe.

Полученные пленки кристаллизуются в гексагональной решетке с параметрами:

$$a=3,74 \text{ \AA}; c=15,89 \text{ для GaSe в соответствии [1],}$$

$$a=4,06 \text{ \AA}; c=16,96 \text{ для GaTe в соответствии [4],}$$

$$a=4,04 \text{ \AA}; c=16,90 \text{ для InSe в соответствии [3].}$$

Расчет приведенных электронограмм показывает, что кристаллики этих соединений на указанных подложках растут плоскостью (0001) подложке и наблюдается частичная разориентация кристалликов, поэтому на электронограммах появляются лишь линии с индексами $hk0$.

Следует отметить, что при температуре отжига выше $\geq 300^\circ C$ с достаточно большой скоростью происходит кристаллизация аморфных пленок вышеуказанных соединений. При этом в зависимости от температуры отжига пленок в них наблюдалось более или менее быстрое превращение аморфной фазы в ориентированную кристаллическую фазу. На рис.3,а,б,с представлены электронограммы ориентированных пленок соединений GaSe, GaTe, InSe. Эти электронограммы как и электронограммы от поликристаллов (рис.2,а,б,с) индицируются на основе

гексагональной ячейки с вышеприведенными параметрами. Характерной особенностью этих электронограмм является различная резкость отражений, расположенных на эллипсах с $h-k=3n$ и $h-k\neq 3n$; отражения на первых эллипсах все резкие, тогда как отражения на вторых эллипсах – размытые (за исключением $hk0$ -отражений). На приведенных электронограммах этих соединений наблюдаются погасания из отражений типа hkl при $h-k=3n$, присутствуют только с четными l , а при $h-k\neq 3n$ – с нечетными l , причем это отражения сильно размыты. Отсутствие на снимках отражений с четными l (при $h-k\neq 3n$) по-видимому, не является следствием систематических погасаний, связанных с пространственной группой, а связано с наличием, определенных дефектов в этих кристаллах.

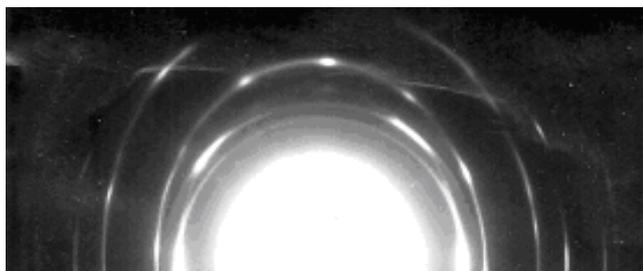


Рис.3.а. Электронограмма ориентированной пленки GaSe.



Рис.3.б. Электронограмма ориентированной пленки GaTe

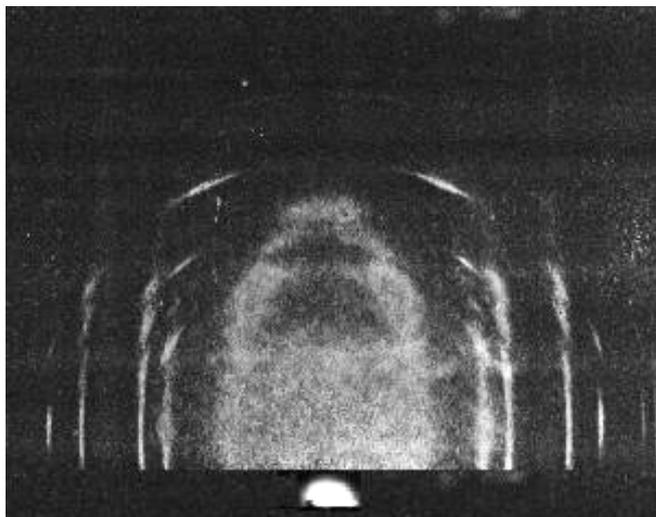


Рис.3.с. Электронограмма ориентированной пленки InSe.

Повышение температуры подложек $\geq 350^\circ\text{C}$ приводит к эпитаксиальному росту пленок указанных соединений

(рис.4,а,б,с). На данных рисунках в отличие от вышеприведенных электронограмм наблюдаются вертикально расположенные рефлекссы с гексагональной симметрией, свидетельствующие о получении структурно совершенных эпитаксиальных пленок указанных соединений.



Рис.4.а. Электронограмма эпитаксиальной пленки GaSe.

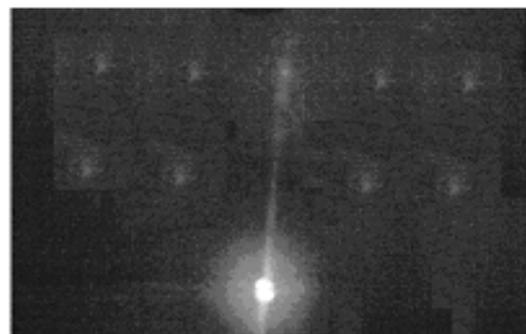


Рис.4.б. Электронограмма эпитаксиальной пленки GaTe.



Рис.4.с. Электронограмма эпитаксиальной пленки InSe.

Структурно совершенные эпитаксиальные пленки GaSe получают при температурах источника $T_{\text{ист.}}=950\div 980^\circ\text{C}$ и подложки $T_{\text{под.}}=350\div 380^\circ\text{C}$; GaTe при $T_{\text{ист.}}=860\div 870^\circ\text{C}$ и $T_{\text{под.}}=370\div 380^\circ\text{C}$; InSe при $T_{\text{ист.}}=980\div 1100^\circ\text{C}$ и $T_{\text{под.}}=200\div 300^\circ\text{C}$. Показано, что с увеличением скорости конденсации и температуры подложки растет толщина ориентированного слоя и улучшается совершенство структуры пленок.

Таким образом, установлено, что в зависимости от температуры источника и подложки можно получить пленки соединений GaSe, GaTe, InSe с различной кристаллической структурой.

- [1]. Л.И.Татарина, Аулейтнер, З.Г.Пинскер Электронографическое исследование кристаллической структуры GaSe // Кристаллография I, №5, 1956.
- [2]. Л.И.Татарина Электронографическое исследование аморфного GaSe // Кристаллография I, №5, 1956.
- [3]. С.А.Семилетов Электронографическое определение структуры InSe. Кристаллография, 1958, Т.3, вып.3, с.288-292.
- [4]. С.А.Семилетов, В.А. Власов Электронографическое исследование структуры GaTe. Кристаллография, 1963, Т.8, вып.4, с.877-880.
- [5]. Н.Г.Басов, О.В.Богданович и др. Индуцированное излучение в монокристаллах GaSe при возбуждении быстрыми электронами // Доклады АН СССР, 1965, т.16, с.1059-1061.
- [6]. Г.А.Ахундов Электролюминесценция GaSe // Оптика и спектроскопия, 1965, т.18, вып.4, с.747.
- [7]. С.С.Медведева Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.:Наука, 1968. 216 с.
- [8]. Г.Б.Абдуллаев, Э.Ю.Салаев и др. GaSe – новый эффективный материал для нелинейной оптики // Письма в ЖЭТФ, 1972, т.16, №3, с.130-133.
- [9]. В.П.Мушинский, М.И.Караман Оптические свойства халькогенидов галлия и индия // Кишинев, 1973, с.213.
- [10]. Г.Б.Абдуллаев, Г.Л.Беленький, Э.Ю.Салаев, Р.А.Сулейманов, В.Х.Халилов Исследование краевой люминесценции монокристаллах GaSe // ФТТ, 1974, т.16, в.1, с.19-24.
- [11]. Г.Б.Абдуллаев, Э.Ю.Салаев, В.М.Салманов Взаимодействие лазерного излучения с полупроводниками типа A^3B^6 . Баку: Элм, 1979. 137с.
- [12]. J.Camassel, P.Merie, H.Mathieu Exciton absorption edge of GaTe // Physic, 1980, vol.99 (B+C), #(1-4), pp.309-312.
- [13]. G.Gouskov, J.Camassel, L.Gouskov Growth and characterization of 3-6 layred crystals like GaSe, GaTe, InSe, $GaSe_{1-x}Te_x$ and $Ga_xIn_{1-x}Se$ // Progr. Crystal Growth and Charact, 1982, vol.5, pp.323-413.
- [14]. М.С.Бродин, И.В.Блонский Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Киев: Наукова Думка, 1986, 256с.
- [15]. Г.Л.Беленький, Э.Ю.Салаев, Р.А.Сулейманов Деформационные явления в слоистых полупроводниках // УФН, 1988, т.155, в.1, с.89-127.
- [16]. К.Р.Аллахвердиев, Э.Ю.Салаев и др. Квантовые осцилляции под воздействием лазерных импульсов в слоистом $\epsilon - GaSe$ // Письма в ЖЭТФ, 1990, т.51, вып.3, с.145-147.
- [17]. К.Р.Аллахвердиев, Э.Ю.Салаев Динамические и статические нелинейные эффекты в слоистых кристаллах типа селенида галлия. Баку: Элм, 1993. 230с.
- [18]. Э.Ю.Салаев, И.Р.Нуриев, В.Я.Данчев, А.М.Назаров, Н.В.Фараджев, М.Б.Гаджиев Особенности роста и структура пленок GaSe // Физика, 2007, Том XIII, №4, с.124-125.