

ВЗАЄМОДІЯ GaSe ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО ПУЧКОВІЙ ЕПІТАКСІЇ З ПІДКЛАДКОЮ In₄Se₃

О. О. Балицький

*Факультет електроніки, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

(Отримано 7 липня 2004 р.; в остаточному вигляді — 28 лютого 2005 р.)

Робота присвячена дослідженню взаємодії кристала In₄Se₃ з нанесеною методом молекулярно пучкової епітаксії плівкою моноселеніду галію. Установлено, що епітаксія спричиняє утворення гексагональної системи атомних кластерів. Відпал структури супроводжується інтерфейсною реакцією з розділенням сполук у двофазну суміш.

Ключові слова: вандерваальсівська епітаксія, шаруватий кристал, фотоелектронна спектроскопія, тунельна мікроскопія.

PACS number(s): 81.15.Hi; 87.64.Dz; 87.64.Lg

I. ВСТУП

Останні здобутки ван-дер-ваальсівської епітаксії (ВдВЕ) [1,2] (створення гетероструктур із розбіжністю параметрів ґратки до 40%) стимулюють дослідження різноманітних комбінацій сполук як підкладок та епітаксійних матеріалів. Незважаючи на багато сполук системи III–VI, досліджених на придатність у ВдВЕ, квазішаруватий кристал In₄Se₃ як підкладку досліджували лише при вивченні структур напівпровідник — власний оксид [3]. Використання його ускладнює наявність зв'язків на поверхні, і, як наслідок — необхідність пасивації. Одним з найпоширеніших пасиваторів, який дозволяє наступне формування тунельних структур, є моноселенід галію GaSe [4, 5]. Тому наша стаття присвячена вивченню взаємодії In₄Se₃ з моноселенідом галію (який найбільш широко застосовують у ВдВЕ).

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Як підкладки використовували склоті (нормально до площини (100) кристала) монокристалічні пластини In₄Se₃, вирощені методом Чохральського. Досліджували їх в надвисоковакуумній камері (залишковий тиск атмосферних газів <10⁻⁹ мбар). Епітаксію проводили з некомерційних ефузійних комірок GaSe. Швидкість епітаксії, внаслідок малих коефіцієнтів прилипання на поверхні In₄Se₃, була відносно малою і становила 0.01 нм/с, оцінена товщина плівки становила 1/2 моношару GaSe (~0.7 нм). Досліджували підкладку та нанесену плівку методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), скануючої тунельної (СТМ) та електронної мікроскопії (СЕМ). Вимірювали РФЕС на VG ESCALAB MK II спектрометрі з кроком сканування 0.05 еВ. Для збудження фотоефекту використовували монохроматичне Mg K_α випромінювання ($h\nu=1253.6$ еВ). Енергетична шкала спектрометра калібрувалась, виходячи з енергії зв'язку рівня золота $E_{зв}(Au 4f_{7/2}) = 84.00$ еВ. Профілі СТМ і СЕМ отримували на скануючому тунельному Omicron Micro UHV–STM/AFM (при сталому

тунельному струмі 200 пА) та скануючому електронному ISM6100 Scanning Microscope (з енергіями електронів 20 кеВ) мікроскопах відповідно.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1. зображено СТМ — профілі поверхонь зразків. Після формування 1/2 шару GaSe типова кластерна структура поверхні In₄Se₃ (рис. 1,а), що описана докладніше в [6], змінюється. Очевидно, що напилена плівка має гексагональну симетрію (рис. 1,б), характерну для GaSe. Для структури притаманні кластери розміром близько 2 нм, що формують шестикутники розмірами 10–20 нм у поперечнику. Величина кластера (2 нм) відповідає елементарному шестикутникові атомів у коміріці GaSe.

На рис. 2 наведено РФЕС основних рівнів елементів зразків. Після епітаксії плівки моноселеніду галію 3d дуплет індію (утворений спин-орбітальним розщепленням рівня на 3d_{5/2} і 3d_{3/2} підрівні) не змінює свого спектрального положення, практично не зазнає змін і його інтенсивність. Одночасно пік 3d селену змінюється в ділянці менших енергій зв'язку до положення, що відповідає Se 3d в GaSe [7]. Сигнал галію 2p_{3/2} (спин-орбітальне розщеплення цього рівня значне, і тому підрівня Ga2p_{1/2} нема у вибраному масштабі) також спостерігається після нанесення плівки (рис. 2,б). Отримана плівка є нестабільною і зазнає часових змін навіть у надвисокому вакуумі. Для стабілізації структури використовували температурний відпал. Він змінює як морфологію поверхні, так і структуру спектрів. Інтенсивність РФЕС сигналу 3d Se зростає з одночасним зсувом максимуму в ділянці більших енергій зв'язку. Різкий спад інтенсивності піка 2p_{3/2} галію можна пояснити інтерфейсною реакцією, тому що одночасно зсувається й положення максимуму в ділянці вищих енергій зв'язку (рис. 2,в). Подібну картину бачили в [7] при термічному окисленні GaSe. Відомо [8,9], що термічне окислення GaSe супроводжується формуванням Ga₂Se₃ на межі розділу напівпровідник — власний оксид. СТМ (рис. 1,в) дозволяє спостерігати двофазну композицію з різкою межею розділу.

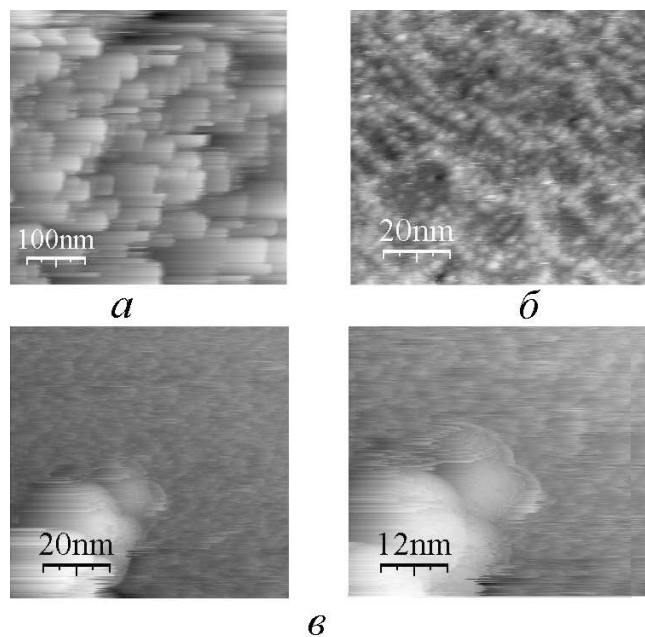


Рис. 1. СТМ-морфологія сколотої поверхні кристалів In_4Se_3 (а), після нанесення 1/2 моношару GaSe (б) та після відпалу у вакуумі нанесеної плівки при 200°C протягом 30 хв (в).

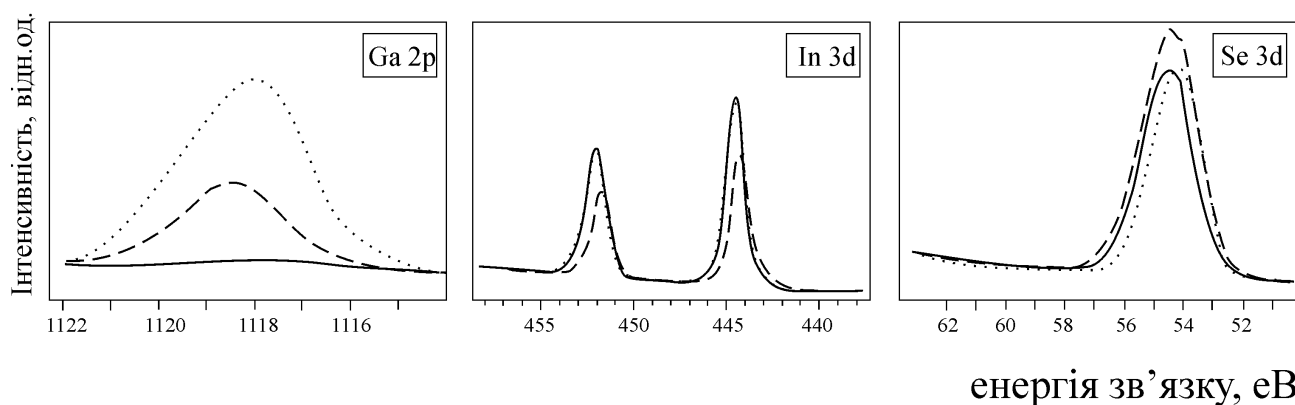


Рис. 2. РФЕС сколотої (суцільна крива), після нанесення 1/2 моношару GaSe (пунктирна крива) та після відпалу у вакуумі нанесеної плівки при 200°C протягом 30 хв (штрихова крива) поверхні кристалів In_4Se_3 .

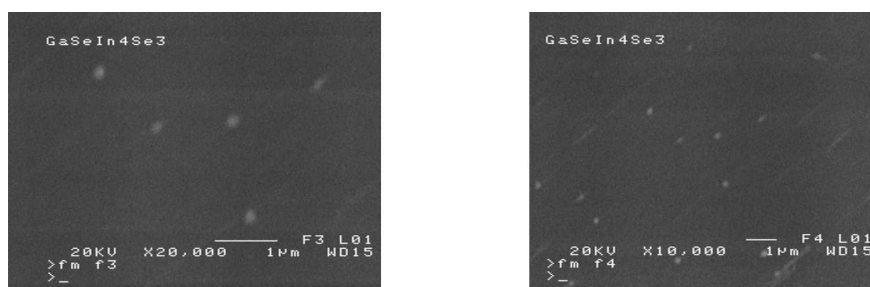


Рис. 3. СЕМ-морфологія нанесеної на поверхню кристалів In_4Se_3 плівки GaSe після відпалу у вакуумі при 200°C протягом 30 хв.

Згідно з фазовою діаграмою In–Ga–Se [10], лінія In₄Se₃–GaSe не є рівноважною і спричиняє реакцію з більш термодинамічно вигідними продуктами:



Ще одним доказом цієї реакції в нашому випадку є зсув дуплету In 3d до енергій зв'язку, що відповідають металічному індію ($E_{\text{зв}}(\text{In } 3d_{5/2}) = 444.0 \text{ eV}$ [11,12]).

Цілком імовірно, що темні ділянки на СТМ-профілях поверхні відповідають Ga₂Se₃ зі світлими “наноострівками” металічного індію (в лівих частинах рис. 1,в). Порівняння структури відпаленої поверхні здійснено за допомогою СЕМ (рис. 3). Як видно, СТМ- і СЕМ-профілі повністю корелюють між собою. Водночас ці методики є значною мірою взаємодоповнювальними: СТМ має високе розділення як за глибиною, так і в площині зразка (обмежене лише розмірами скануючого елемента), тоді як СЕМ, маючи меншу роздільну здатність, дає змогу спостерігати просторове розміщення об'єктів. Узагальнюючи інформацію, отриману за допомогою цих методик, можна припустити, що металічний індію виділяється у вигляді наноострівків розмірами близько 20 нм (рис. 1,в), причому, судячи з морфології СЕМ (рис. 3), значних розкидів у їхніх розмірах немає, а густина їх розташування на поверхні впорядкована і в місцях скупчень не перевищує 2 мкм⁻². Слід також зауважити, що структура поверхні після відпалу надзвичайно стабільна. Отримані відразу після відпалу (без пере-

міщення з надвисоковакуумної камери СТМ) профілі, як уже зазначалося, повністю корелюють із СЕМ-морфологією поверхні, незважаючи на те, що остання отримана після значної експозиції зразка, в тому числі і в атмосферному повітрі. На зображеннях СЕМ також виявляється орієнтація розміщення кластерів уздовж конкретно визначеного напрямку, тобто їх самоорганізація.

IV. ВИСНОВКИ

Установлено, що молекулярно пучкова епітаксія GaSe на підкладках In₄Se₃ супроводжується перебудовою поверхні кристала. Відпал утвореної плівки пасивує поверхню, але приводить до інтерфейсної реакції з утворенням Ga₂Se₃ та наноострівків металічного індію. Формування кубічних фаз типу A₂^{III}B₃^{VI} на межі розділу є типовим для гетероструктур, складовими яких є одночасно метал III групи та халькоген. Виділення нанокластерів елементного індію на поверхні видається особливо актуальним у світлі інженерії металічних нанооб'єктів на поверхнях шаруватих напівпровідників [13].

Автор висловлює подяку працівникам відділу поверхневих явищ технічного університету м. Дармштадта (Німеччина) за допомогу в проведенні експериментів та обговорення результатів, а також фондові INTAS за надану дослідницьку стипендію (No. YSF 2002–59).

-
- [1] W. Jaegermann, A. Klein, C. Pettenkofer, in *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials* (Kluwer, Dordrecht, 2000), p. 317.
- [2] A. Koma, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 236 (1999).
- [3] В. П. Савчин, *Укр. фіз. журн.* **45**, 1211 (2000).
- [4] K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K. Saiki, A. Koma, *Appl. Surf. Sci.* **190**, 485 (2002).
- [5] R. Fritsche, B. Jaekel, A. Klein, W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 321 (2004).
- [6] O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, B. Jaekel, W. Jaegermann, *Physica E* **22**, 921 (2004).
- [7] H. Iwakuro, C. Tatsuyama, S. Ichimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 94 (1982).
- [8] V. Savchyn, J. Stakhira, *Phys. Status Solidi A* **156**, 113 (1996).
- [9] O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, V. O. Yukhymchuk, *Semicond. Sci. Techn.* **17**, L1 (2002).
- [10] O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, I. M. Stakhira, *Funct. Mater.* **8**, 642 (2001).
- [11] В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Химия, Москва, 1984).
- [12] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastian, R. C. Jr. King (Physical Electronics Inc, Minnesota, 1995).
- [13] R. Adelung, F. Ernst, A. Scott, M. Tabib-Azar, L. Kipp, M. Skibowski, S. Hollensteiner, E. Spiecker, W. Jaeger, S. Gunst, A. Klein, W. Jaegermann, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, *Adv. Mater.* **14**, 1056 (2002).

INTERACTION OF GaSe WITH In₄Se₃ SUBSTRATE DURING MBE

O. A. Balitskii

*Department for Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine,
e-mail: balitskii@electronics.wups.lviv.ua*

We study the processes of In₄Se₃/GaSe heterostructures formation. It was established that during epitaxy a system of hexagonal-like GaSe clusters was formed. Attempt to stabilize the epitaxial film by heat treatment caused interfacial reaction producing Ga₂Se₃ and elemental indium “islands” as a two phase mixture. Some surface properties of the deposited structures were discussed.