

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

УДК 621.315.592:548.25

## ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ДИСЕЛЕНИДА ОЛОВА

© 2014 г. О. И. Рабинович, А. Р. Кушхов, Д. С. Гаев\*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия,  
\*Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

Методом инконгруэнтного испарения получены многокомпонентные наногетероструктуры с самоорганизованными квантово–размерными точками. Выращены островковые пленки на основе промежуточных фаз, образующихся в системе Sn–Se. Исследована морфология поверхности полученных структур с помощью атомно–силовой микроскопии. Установлено, что определенное изменение запрещенной зоны подтверждает проявление эффекта размерного квантования спектра электронных состояний в структурах. Обнаружено, что для получения структур с однородным распределением островков необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях отбора конденсата. Установлено, что варьированием скорости инконгруэнтного испарения материала пленки можно направленно вырастить островковые пленки с заданным распределением островков по размерам.

**Ключевые слова:** полупроводники,  $A^{IV}B^VI$ ,  $A^{III}B^V$ , инконгруэнтное испарение.

### Введение

Применение полупроводников с самоорганизованными квантово–размерными точками (КТ) чрезвычайно перспективно для создания светоизлучающих диодов, лазеров, лавинных фотодиодов, работающих в ИК– и видимой областях спектра [1, 2]. При выращивании многокомпонентных наногетероструктур с самоорганизованными КТ применяют разные методы: молекулярно–лучевую эпитаксию (МЛЭ); газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений, атомно–слоевую эпитаксию. Несмотря на то, что этими методами получают высококачественные структуры, технологическая реализация и эксплуатация их требует, с одной стороны, существенных экономических затрат, а с другой — каждый из этих методов имеет свои физико–химические особенности, ограничивающие их широкое применение в решении задач формирования квантово–размерных структур с заданным набором свойств.

В частности, для метода МЛЭ появляются ограничения при получении массивов КТ на основе промежуточных фаз, образующихся в системах, которые характеризуются высокой упругостью паров и инконгруэнтным испарением. Данными свойствами характеризуются системы  $A^{II}B^VI$ ,  $A^{IV}B^VI$  и  $A^{III}B^V$ , в которых образуется целый ряд полупроводниковых соединений, обладающих уникальным набором свойств и имеющих прикладной характер. В связи с этим поиск новых подходов в решении задач направленного формирования квантово–размерных структур, учитывающих особенности фазовых равновесий в системах с легколетучим компонентом, представляет важный практический интерес.

Цель работы — установление возможности роста и исследования свойств островковых пленок на основе диселенида олова, имеющего перспективу практического использования в квантовой и оптической электронике.

**Рабинович Олег Игоревич** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e-mail: rawork2008@mail.ru, **Кушхов Аскер Русланович** — кандидат техн. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4; **Гаев Дахир Сайдуллахович** — кандидат хим. наук, доцент, Кабардино–Балкарский государственный университет, 360004, Россия, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, д. 175.

### Образцы и методы исследования

Островковые пленки получали методом инконгруэнтного испарения пленок заданного состава и толщины. Подробно методика получения образцов изложена в работе [3]. Коротко стоит упомянуть, что исходные пленочные структуры формировали следующим образом. На окисленные подложки кремния марки КДБ-10 (111) осаждали пленки состава  $\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$  толщиной 0,5 мкм. Осаждение пленок проводили методом взрывного испарения малых навесок соответствующего сплава. Исходные структуры помещали в испарительную ячейку с индивидуальным разогревом, которую устанавливали в вакуумной камере. Испарение пленочных структур проводили при температуре, отвечающей температуре ликвидуса сплава, и давлении аргона в вакуумной камере 30 кПа и 100 Па.

Структурные исследования выращенных островковых структур проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver Pro EC. Сканирование поверхностей островковых пленок осуществляли на воздухе при нормальных условиях в полуконтактном режиме. Обработку АСМ-изображений с целью выявления особенностей в распределении

островков по характеристическим размерам (высота и диаметр структур) выполняли с применением программ обработки АСМ-изображений, входящих в состав программного обеспечения Nova, поставляемого вместе с микроскопом.

Также были проведены исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения. В этом случае в качестве подложки использовали стекла марки К-8, которые в ближней ИК-, видимой и ближней УФ-областях имеют коэффициент пропускания на уровне 95—100 %. Спектры поглощения снимали на спектрометре USB2000+ в спектральном диапазоне 200—1100 нм. Определение ширины запрещенной зоны по данным оптического поглощения вблизи фундаментального края проводили аналогично тому, как это выполняли в работе [4].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные для всех образцов АСМ-изображения поверхности экспериментальных структур на основе диселенида олова, которые были получены испарением пленок при температуре 870 К при различных давлениях аргона в камере. Как видно из АСМ-изображений поверхности, под-

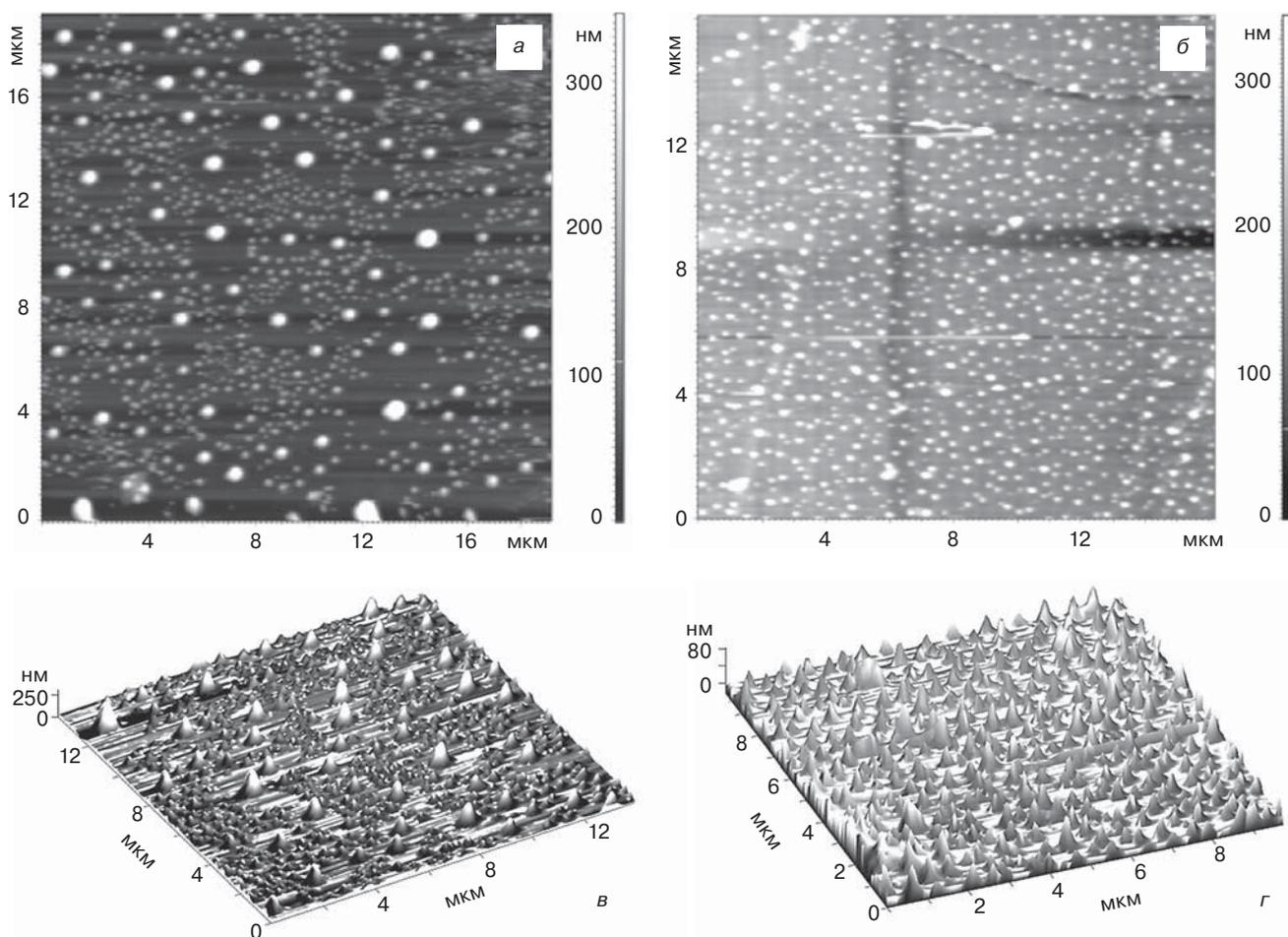


Рис. 1. АСМ-изображения окисленной поверхности кремния с выращенными на ней островками диселенида олова: а, б — топография поверхности образцов, полученных испарением пленки при давлении 30 кПа и 100 Па соответственно; в, г — 3D-изображения поверхности тех же структур

ложки покрыты образованиями островкового типа. Рентгенодифракционный анализ полученных структур показал, что островки на поверхности являются кристаллитами соединения  $\text{SnSe}_2$ . При идентификации использовали картотеку эталонных образцов (PDWIN).

Распределение островков диселенида олова, полученных при испарении с остаточным давлением аргона в камере 30 кПа, характеризуется тремя группами островков. Первые две группы (1 и 2) представляют собой структуры островкового типа (см. рис. 1, а) со следующими характеристическими размерами:  $D_1 = 300 \div 400$  нм,  $H_1 = 110 \div 220$  нм и  $D_2 = 80 \div 100$  нм,  $H_2 = 10 \div 15$  нм (где  $D$  — средний диаметр основания;  $H$  — средняя высота). Группа представляет собой зародыши практически полусферического типа  $D_3 = 7 \div 10$  нм,  $H_3 = 5 \div 8$  нм. Усредненное по всем экспериментальным образцам значение плотности зародышевых образований по группам 1, 2 и 3 составляет  $2,4 \cdot 10^{11}$ ;  $1,06 \cdot 10^{12}$  и  $2,75 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  соответственно.

На рис. 1, б приведены АСМ-изображения образцов, полученных при давлении 100 Па. Анализ топографии поверхности этой серии образцов показал, что однородность распределения островков по размерам существенно выше, чем у первой серии. Распределение островков по размерам для этой серии носит двухмодальный характер со следующими характеристическими размерами групп 1 и 2: 1)  $D_1 = 100 \div 150$  нм,  $H_1 = 40 \div 70$  нм; 2)  $D_2 = 75 \div 100$  нм,  $H_2 = 10 \div 15$  нм. Усредненное по всем экспериментальным образцам значение плотности зародышевых образований по группам 1 и 2 составляет  $6 \cdot 10^{12}$  и  $8 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  соответственно.

Отмеченные особенности в характере распределения островков по размерам наглядно просматриваются на 3D-изображениях (см. рис. 1, в и г), которые представлены в увеличенном масштабе по оси  $Z$ . Анализ АСМ-изображения (см. рис. 1, а) показал, что чем больше островок, тем дальше от него формируются соседние зародыши и, как правило, с малыми характеристическими размерами. Это может быть связано с тем, что при росте островка большого размера он уменьшает концентрационное насыщение с большей площади, исключая тем самым возможность зарождения на соседних островках вблизи него [5].

Среднее значение оптической ширины запрещенной зоны, определенное из экспериментальных спектров поглощения для структур на основе диселенида олова, полученных испарением при давлении аргона в камере 100 Па, составило  $1,37 \pm 0,1$  эВ. Соответствующие

значения для объемных образцов  $\text{SnSe}_2$ , приводимые в различных публикациях, лежат в пределах  $0,9—1,03$  эВ. Таким образом, смещение фундаментального края оптического поглощения в коротковолновую область указывает на проявление эффектов размерного квантования спектра электронных состояний [6, 7].

Опираясь на известные закономерности роста островковых пленочных структур [4] и полученные экспериментальные результаты, предложена феноменологическая модель роста островков инконгруэнтным испарением халькогенидных пленок. Далее рассмотрим основные положения этой модели. Неоднородность в распределении островков по размерам на структурах, полученных методом инконгруэнтного испарения, можно связать со сдвинутыми во времени процессами их зарождения и формирования. На начальной стадии испарения (отбора конденсата) формируются зародыши группы 1 (рис. 2). Их зарождение и рост на этой стадии, вероятней всего, осуществляется по механизму Фольмера—Вебера. До тех пор, пока уровень маточной фазы (пленка) не дойдет до уровня I, растущие зародыши имеют полусферическую форму. Как только уровень маточной фазы выравнивается и опускается ниже уровня I, рост зародышей группы 1 идет в объеме нижележащего уровня маточной фазы. Таким образом, за счет преимущественного роста в направлении плоскости подложки зародышевое образование начинает приобретать островковую форму. Уменьшение объема маточной фазы (ниже уровня I) приводит к увеличению скорости концентрационного насыщения компонентом А. Как следствие, это обуславливает появление устойчивых зародышевых образований группы 2 в пространстве маточной фазы между зародышами группы 1. Изотропный рост зародышей группы 2, продолжается до того момента времени, пока уровень маточной фазы не опустится ниже уровня II. Далее начинается островковый рост зародышей группы 2, и одновременно идет процесс формирования первичных зародышей группы 3. Образование пленочной структуры островкового типа на основе зародышей группы 3 происходит при объеме маточной фазы ниже уровня III.

Зарождение островков групп 2 и 3 происходит вне зоны эффективного «снятия» концентрационного

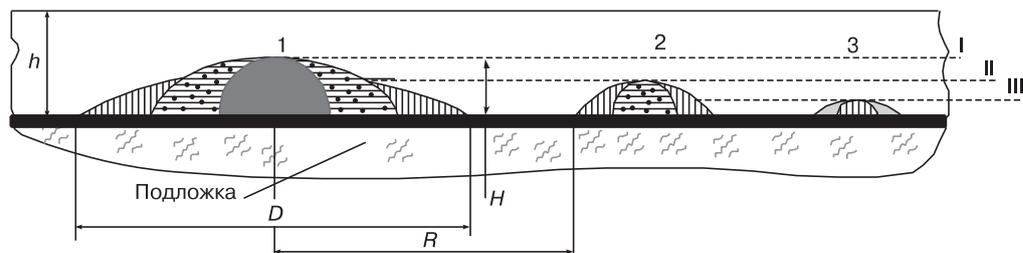


Рис. 2. Схематическое изображение роста зародышевых образований на различных этапах процесса:  
 $D$  — средний диаметр основания;  $H$  — средняя высота;  $h$  — исходная толщина пленки;  $R$  — эффективный радиус; I, II, III — уровни маточной фазы на разных стадиях выращивания зародышей; 1, 2, 3 — группы зародышей

насыщения островками группы 1 в маточной фазе. Можно предположить, что при высокой плотности зародышей островков группы 1 структуры должны характеризоваться более однородным распределением, поскольку в этом случае вероятность перекрытия зон эффективного действия островков повышается и, как следствие, снижается вероятность зарождения островков группы 2 и тем более группы 3. Учитывая особенность получения островковых пленок этим методом [4], можно прийти к заключению, что для получения структур с однородным распределением островков необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях отбора конденсата. Такой вывод подтверждается характером распределения островков в пленках, полученных для второй серии образцов (см. рис. 1, б) при высокой скорости испарения.

### Заключение

Показано, что полученные экспериментальные результаты на феноменологическом уровне дают основание полагать, что для получения структур с однородным распределением необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях испарения пленки на начальной стадии.

Полученные значения ширины запрещенной зоны указывают на проявление эффекта размерного

квантования спектра электронных состояний в полупроводниковых островковых структурах.

Установлено, что подбором скорости инконгруэнтного испарения материала пленки можно направленно вырастить островковые пленки с заданным распределением островков по размерам, что в конечном итоге позволит получить структуры с определенным набором структурных, оптических и электрофизических свойств.

### Библиографический список

1. Morkoc, H. Handbook of nitride semiconductors and devices / H. Morkoc. – Berlin : Wiley-VCH Verlag GmbH and Co KGaA, 2008. – 3563 p.
2. Асрян, Л. В. Теория пороговых характеристик полупроводниковых лазеров на квантовых точках / Л. В. Асрян, Р. А. Суриц // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 3–25.
3. Гаев, Д. С. Особенности получения островковых структур инконгруэнтным испарением / Д. С. Гаев, Л. М. Павлова, Г. Д. Кузнецов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 4. – С. 47–51.
4. Кукушкин, С. А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – С. 1083–1116.
5. Sharma, J. Preparation and characterization of SnSe nanocrystalline thin films / J. Sharma, G. Singh, A. Thakur // J. Optoelectron. and Adv. Mater. – 2005. – V. 7, N 4. – P. 2085–2094.
6. Schlaf, R. Band lineup of a  $\text{SnS}_2/\text{SnSe}_2/\text{SnS}_2$  semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy / R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann // J. Appl. Phys. – 1999. – N 85. – P. 6550–6556.
7. Демиховский, В. Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиховский, Г. А. Вугальтер. – М. : Логос, 2000. – 250 с.

Статья поступила в редакцию 04 июня 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 4–7.

### SnSe<sub>2</sub> Island Films Investigation

**Rabinovich Oleg Igorevich**<sup>1</sup> — assistant professor, PhD;  
**Kushhov Asker Ruslanovich**<sup>1</sup> — assistant professor, PhD;  
**Gaev Dahir Saiyduhovich**<sup>2</sup> — assistant professor, PhD

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4; <sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, 360004, Russia, KBR, Nalchik, st. Chernyshevsky, 175.

**Abstract.** In this paper, heterostructures with self-organized quantum dots have been produced using incongruent evaporation. Island films on the basis of the intermediate phases forming in the Sn–Se have been grown. The surface morphology of the structures has been studied using atomic force microscopy (AFM). A certain change of the band gap confirms the presence of quantum states in the electron spectrum of the structures. We have found that for obtaining structures with a homogeneous distribution of islands the process of incongruent evaporation should be carried out at high condensate selection speeds. By varying the speed of incongruent evaporation of the film material one can achieve directed growth of islet films with a preset islet size distribution.

**Key words:** semiconductors, growth, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, incongruent evaporation.

### References

1. Morkoc H. Handbook of nitride semiconductors and devices. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co KGaA, 2008. 3563 p.
2. Asryan L. V., Suris R. A. Theory of threshold characteristics of semiconductor quantum dot lasers. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2004, vol. 38, no. 1, pp. 3–25. (In Russ.).
3. Gaev D. S., Pavlova L. M., Kuznecov G. D. Method of synthesizing nanosized structures by incongruent evaporation of alloys. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2006, no. 4, pp. 47–51. (In Russ.).
4. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Processes of condensation of thin films. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1998, vol. 168, pp. 1083–1116. (In Russ.).
5. Sharma J., Singh G., Thakur A. Preparation and characterization of SnSe nanocrystalline thin films. *J. Optoelectron. and Adv. Mater*. 2005, vol. 7, no. 4, pp. 2085–2094.
6. Schlaf R., Pettenkofer C., Jaegermann W. Band lineup of a  $\text{SnS}_2/\text{SnSe}_2/\text{SnS}_2$  semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy. *J. Appl. Phys*. 1999, vol. 85, pp. 6550–6556.
7. Demikhovskii V. Ya., Vugal'ter G. A. Fizika kvantovykh nizkorazmernykh struktur [Physics of quantum low-dimensional structures. Moscow: Logos, 2000. 250 p. (In Russ.).

Received June 04, 2012