

УДК 546.05

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ НА КРЕМНИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**© 2024 г. М. А. Кудряшов^{1, 2, *}, Л. А. Мочалов^{1, 2},
Ю. П. Кудряшова^{1, 2}, Е. А. Слаповская²**¹ *Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия*² *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия***E-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) были получены тонкие пленки селенида галлия (GaSe) на кремнии (111), где высокочистые элементы галлий и селен были использованы в качестве прекурсоров. Реакционноспособные компоненты плазмы, образующиеся в газовой фазе, были изучены методом оптической эмиссионной спектроскопии. Все полученные пленки имеют стехиометрию близкую к GaSe. Увеличение мощности плазменного разряда до 50 Вт и выше приводит к формированию фазы ϵ -GaSe, а также к повышению структурного качества пленок и росту размеров зерен с одновременным их уплотнением.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, селенид галлия, PECVD**DOI:** 10.31857/S0023119324040147 **EDN:** TPEOIP**ВВЕДЕНИЕ**

Селенид галлия (GaSe) относится к группе слоистых полупроводников, который имеет сильные ковалентные связи в каждом слое и слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между слоями. Каждый ковалентно связанный слой состоит из четырех подслоев в порядке Se–Ga–Ga–Se. В зависимости от различной укладки слоев Se–Ga–Ga–Se вдоль оси c существует четыре различных поли типа селенида галлия: ϵ , β , δ с гексагональной решеткой и γ с ромбоэдрической решеткой. К тому же недавно был найден еще один поли тип с ромбоэдрической структурой γ' -GaSe [1]. Такое разнообразие материала GaSe может способствовать разработке новых устройств с улучшенными функциональными возможностями.

GaSe обладает большой оптической нелинейностью и широкой волновой прозрачностью, что делает его весьма перспективным в нелинейной оптике [2]. GaSe широко изучается из-за его потенциального применения в оптоэлектронных и фотоэлектрических устройствах. Сообщалось о применении селенида галлия в транзисторах и фотодетекторах [3, 4]. Другие интересные области применения включают однофотонные эмиттеры [5] и обнаружение терагерцового излучения [6]. Кроме того, кристаллы

GaSe использовались для детектирования рентгеновского луча [7].

Тонкие пленки GaSe были успешно получены с использованием методов химического осаждения из газовой фазы [8] и молекулярно-лучевой эпитаксии [9]. Также были предприняты попытки синтеза тонких пленок GaSe термическим испарением [10]. Этот метод характеризуется высокой температурой, что ограничивает возможность точного контроля стехиометрии из-за испарения селена. Среди других способов получения пленок селенида галлия стоит отметить электрохимическое осаждение [11], осаждение из химического раствора [12], импульсное лазерное осаждение [13] и магнетронное распыление [14]. В целом, по-прежнему сложно разработать надежный способ синтеза пленок GaSe высокого структурного качества с низким содержанием случайных примесей для дальнейшей характеристики с целью точного понимания свойств материала.

В этой работе были получены тонкие пленки GaSe методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), где в качестве прекурсоров использовались высокочистые элементарные галлий и селен. Выбранный нами метод является относительно новым [15–19] и предлагает возможность выращивания высококачественных пленок при от-

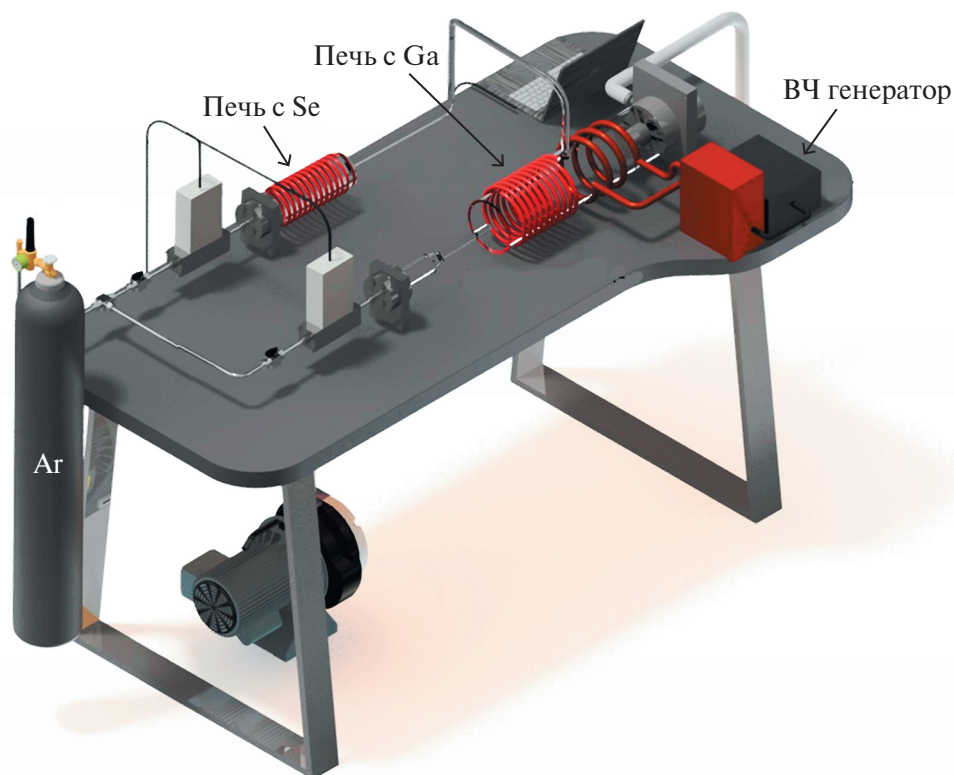


Рис. 1. Схематичное изображение плазмохимической установки для синтеза тонких пленок GaSe.

носителю более низких температурах подложки, чем другие методы. Поскольку большинство твердотельных устройств изготавливаются на кремнии, мы использовали именно этот тип подложки для роста пленок в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы. Улучшение качества интерфейса, осажденного GaSe и кремнием, является ключевым фактором повышения производительности и надежности устройства. Поэтому целью работы было установление зависимости свойств пленок селенида галлия от мощности плазменного разряда для достижения оптимальных условий роста.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема плазмохимической установки приведена на рис. 1. Элементарные галлий и селен с чистотой 6N загружали в специальные емкости, изготовленные из высокочистого кварца и снабженные внешними резистивными нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. Источник галлия располагается в непосредственной близости от зоны плазмы. Пары халькогена доставляются по нагреваемым (300°C) кварцевым линиям в зону реакции потоком высокочистого аргона (99.9999 об. %), который также используется в качестве плазмообразующего газа. Температура источника галлия составляла -850°C , температура источника селена -175°C .

Мощность плазменного разряда в экспериментах изменяли в диапазоне 30–70 Вт. В качестве подложек использовали кремний (111) размерами $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Температура подложки во всех экспериментах составила 250°C . Общее давление в системе поддерживалось постоянным 0.1 Торр. Среднюю толщину пленок определяли на микроинтерферометре Taylor Hobson, которая составила около 50 нм.

Исследование неравновесной плазмы осуществлялось методом оптической эмиссионной спектроскопии при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Микрофотографии образцов были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss Group). Исследование макросостава полученных пленок было выполнено с помощью энергодисперсионной приставки X-MaxN 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа JSM IT-300LV (JEOL). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 10° до 60° с шагом 0.02° . Микрофотографии образцов были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе AURIGA CrossBeam

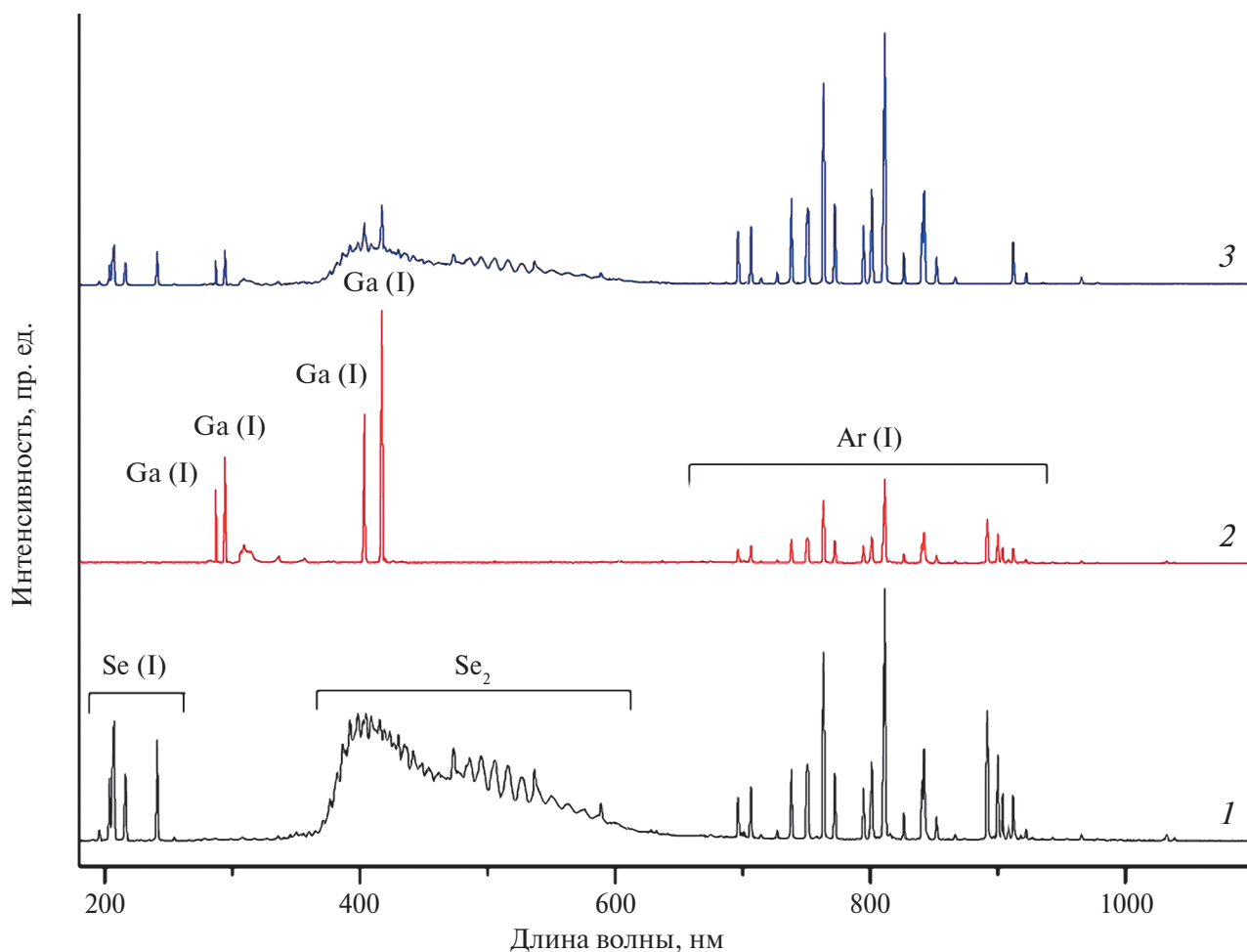


Рис. 2. Эмиссионные спектры смесей Ar–Se (1), Ar–Ga (2) и Ar–Ga–Se (3).

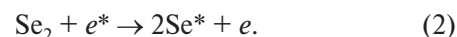
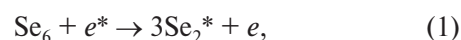
(Carl Zeiss Group) с разрешением при оптимальной рабочей дистанции 0.8 нм (рабочее напряжение 15 кВ) с диаметром электронного зонда около 2 нм и током зонда ниже 0.3 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводилось с использованием низкоэнергетических вторичных электронов в условиях высокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

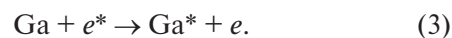
Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar–Se, Ar–Ga и Ar–Ga–Se при мощности плазмы 50 Вт представлены на рис. 2. В спектре плазмы смеси Ar–Se (кривая 1), помимо набора аргоновых линий, в области 690–930 нм отчетливо наблюдаются полосы от Se (I) при 196.09, 203.98, 207.48, 216.42, 241.35 и 254.80 нм [20], а также широкая полоса в диапазоне 350–600 нм от молекулярных фрагментов Se₂ [21, 22].

Анализируя оптические эмиссионные спектры с учетом того, что Se₆ и Se₂ являются термодинамически предпочтительными формами существования

селена в газовой фазе, предполагается, что крекинг агломератов селена происходит в плазме под воздействием электронов по следующим реакциям:



В спектре плазмы смеси Ar–Ga (кривая 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287.42, 294.42, 403.30, 417.20 нм [23]:



В случае смеси Ar–Ga–Se наблюдается уменьшение интенсивности полос галлия и селена в виду взаимодействия их активных частиц в плазменном разряде предположительно по следующей химической реакции:



Таким образом, исходя из анализа эмиссионных спектров, в процессе плазмохимического осаждения

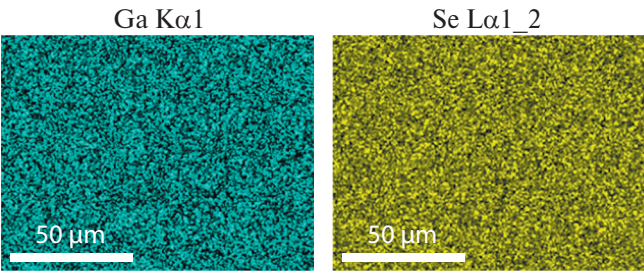


Рис. 3. Карта распределения элементарных галлия и селена по поверхности пленки, осажденной на кремний при мощности плазмы 50 Вт.

следует ожидать формирования на подложке моноселенида галлия.

Нами были получены пленки селенида галлия в зависимости от мощности плазменного разряда. Все пленки имеют стехиометрию близкую к GaSe (табл. 1). Отсутствие других элементов указывает на высокую чистоту полученных образцов.

Однородность получаемых пленок подтверждается картами распределения элементов по поверхности (рис. 3).

Таблица 1. Состав пленок селенида галлия от мощности плазмы

Мощность плазмы, Вт	Состав, ат. %
30	Ga _{48,8±1} Se _{52,2±1}
50	Ga _{50,0±1} Se _{50,0±1}
70	Ga _{50,1±1} Se _{49,9±1}

Было исследовано влияние мощности плазменного разряда на структуру пленок селенида галлия. На рис. 4 показаны дифрактограммы пленок Ga–Se, осажденных на кремниевую подложку. В случае минимальной плазмы (30 Вт) формировался поликристаллический δ-GaSe с пространственной группой P6₃mc (186) [96-210-6699 COD] с основным рефлексом (008), соответствующий значению 2θ, равному 22.14°. Также на кривой четко прослеживается фон, связанный с наличием в пленке рентгеноаморфной фазы. Параметры решетки гексагональной элементарной ячейки оказались равными *a* = 3.76 Å и *c* = 32.00 Å, что очень хорошо согласуется с кристаллографическими данными [96-210-

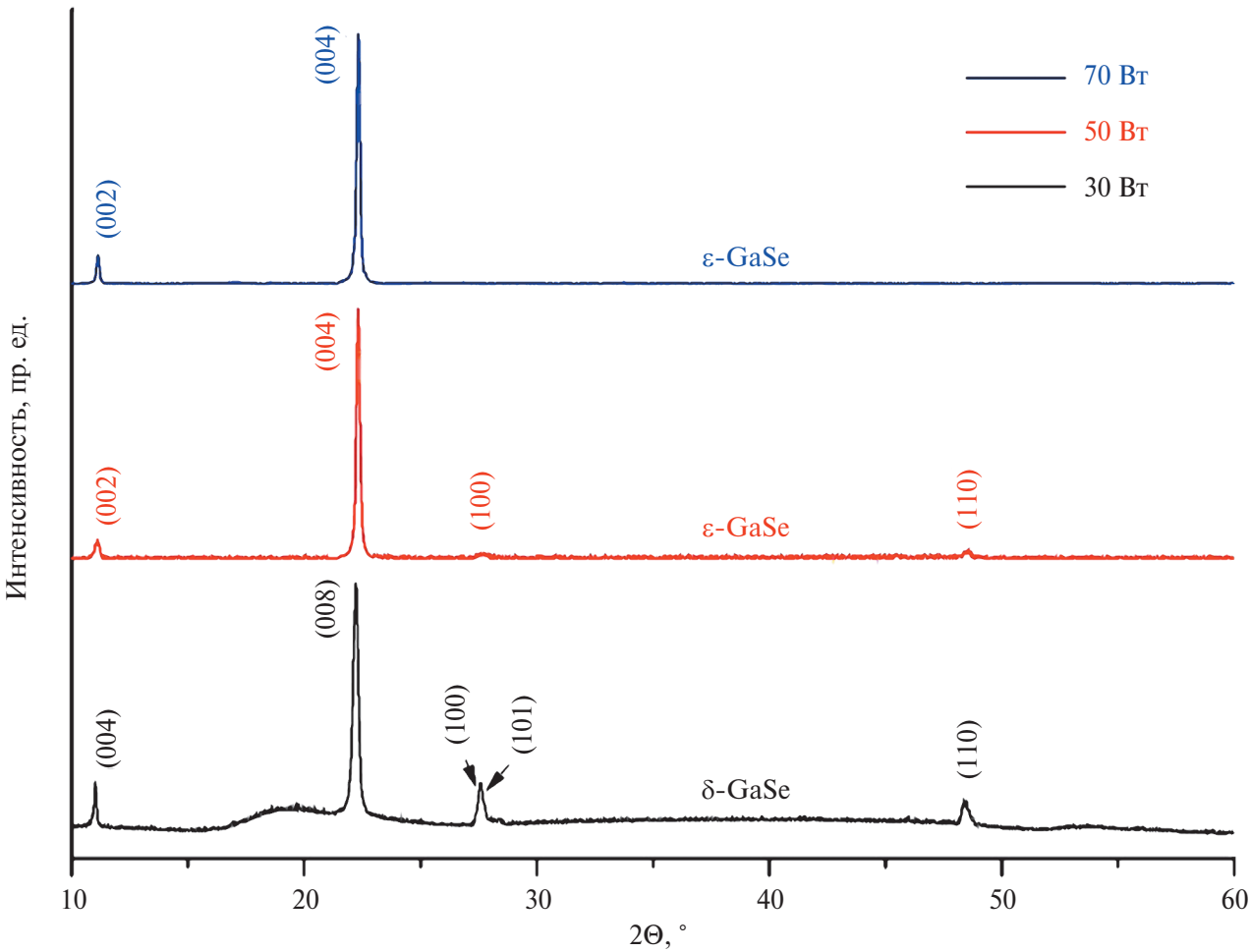


Рис. 4. Дифрактограммы пленок селенида галлия, осажденных при различных значениях мощности плазмы.

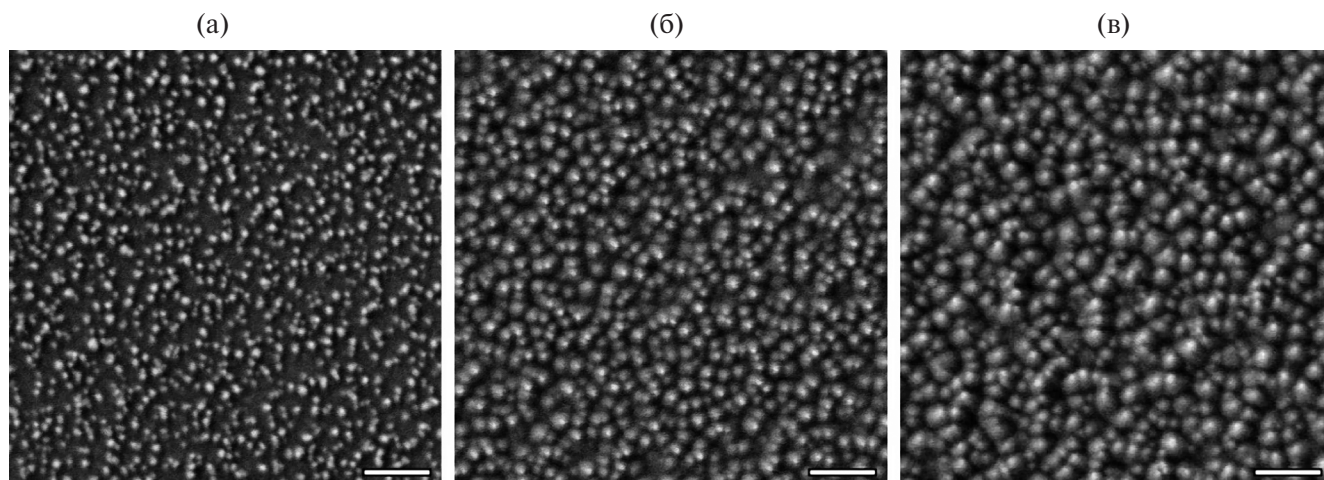


Рис. 5. СЭМ-изображения пленок селенида галлия, осажденных при разной мощности плазмы: 30 (а), 50 (б) и 70 Вт (в). Масштабная линейка 200 нм.

6699 COD]. Учитывая, что латеральная постоянная решетки поверхности (111) кремния равна $3.84 \text{ \AA}$ [24], рассогласование решеток составляет всего 2%. Таким образом, на поверхности кремния с ориентацией (111) осаждаемая δ -фаза GaSe слабо подвергнута деформациям.

Интересный факт заключается в том, что увеличение мощности плазмы до 50 Вт способствовало образованию ε -фазы GaSe с пространственной группой $P-6m2$ (187) [96-210-5479 COD]. Дальнейший рост мощности плазмы повышал кристалличность пленок, и при 70 Вт наблюдалась четкая текстура, ориентированная вдоль оси c , где дифракционный рефлекс (004) соответствует значению 2θ , равному 22.32° . Вычисленные параметры решетки оказались равными $a = 3.76 \text{ \AA}$ и $c = 15.95 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует карте JCPDS 37-0931.

Анализ самого интенсивного пика показал, что полуширина этого рефлекса уменьшается с ростом мощности плазмы. Размер кристаллитов D соответствующих тонких пленок можно оценить по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

где λ , β и θ — длина волны рентгеновского излучения, полуширина пика и угол брэгговской дифракции соответственно. Расчетные размеры кристаллитов для тонких пленок GaSe, осажденных на сапфир при мощности плазмы в 30, 50 и 70 Вт, составляют 29.6, 42.2 и 46.5 нм соответственно.

В тонких пленках часто наблюдается деформация, которая возникает из-за дефектов кристаллической решетки, в том числе вакансий, дислокаций и междоузельных дефектов. Плотность дислокаций

(δ) и деформацию (ε) рассчитывали по следующим формулам:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \beta_s \cot \theta, \quad (7)$$

где β_s — полная ширина пика. Вычисленные значения показали, что с увеличением мощности плазмы от 30 до 70 Вт плотность дислокаций и деформации уменьшаются от 1.142×10^{15} до $0.461 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и от 0.013 до 0.009 соответственно.

Влияние мощности плазменного разряда на морфологию поверхности пленок GaSe наглядно показано на рис. 5. При низкой мощной плазмы (30 Вт) поверхность полученного образца содержит равномерно распределенные частицы со средним размером 25 нм. Однако рост мощности плазменного разряда до 50 Вт приводит к существенному изменению морфологии, в которой наблюдаются плотноупакованные квазисферические зерна размером 45 нм. Последующее увеличение интенсивности плазмы (70 Вт) способствует еще большему уплотнению зерен, средний размер которых слегка возрастает до 60 нм. Наблюдаемый рельеф поверхности хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа, где наблюдается формирование на кремниевой подложке высоко ориентированных пленок с повышением мощности плазмы.

ВЫВОДЫ

Показана возможность формирования на поверхности кремния пленок селенида галлия методом плазмохимического осаждения из газовой фазы элементарных галлия и селена. Анализ эмиссионных

спектров говорит в пользу образования GaSe в процессе осаждения. Исследование структуры показало, что все пленки имеют высокую ориентацию вдоль оси *c*, а качество кристаллитов постепенно улучшается по мере увеличения мощности плазмы. При минимальной мощности в плазме (30 Вт) пленки селенида галлия состоят в основном из кристаллической гексагональной фазы δ -GaSe. Тем не менее на их дифрактограммах прослеживается фон, связанный с наличием рентгеноаморфной фазы. Повышение мощности плазмы способствовало образованию гексагональной ϵ -фазы GaSe с параметрами решетки $a = 3.76 \text{ \AA}$ и $c = 15.95 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует кристаллографическим данным. На поверхности кремния осаждаемая пленка GaSe слабо подвергнута деформациям, что объясняется малым несоответствием решеток. При 70 Вт наблюдалась четкая текстура, ориентированная вдоль оси *c*. Показано, что с повышением мощности плазменного разряда размер кристаллитов увеличивается, а плотность дислокаций и деформации уменьшаются. Увеличение мощности плазмы от 30 до 70 Вт приводит к росту размеров зерен от 25 до 60 нм с одновременным их уплотнением.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grzonka J., Claro M.S., Molina-Sánchez A., Sadewasser S., Ferreira P.J. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 48. P. 2104965.
2. Jiang B., Hao Z., Ji Y., Hou Y., Yi R., Mao D. et al. // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. № 1. P. 63.
3. Curreli N., Serri M., Zappia M.I., Spirito D., Bianca G., Buha J. et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 3. P. 2001080.
4. Urakami N., Nakakura S., Hashimoto Y. // *Appl. Phys. Express.* 2023. V. 16. № 5. P. 056503.
5. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Pozo-Zamudio O. Del, Dmitriev A.I. et al. // *2D Mater.* 2017. V. 4. № 2. P. 021010.
6. Shevchenko O.N., Mikerin S.L., Kokh K.A., Nikolaev N.A. // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. № 4. P. 2045.
7. Castellano A. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 4. P. 298.
8. Chang C.-C., Zeng J.-X., Lan S.-M., Uen W.-Y., Liao S.-M., Yang T.-N. et al. // *Thin Solid Films.* 2013. V. 542. P. 119.
9. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 12972.
10. Sakr G.B. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 138. № 1. P. 1.
11. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A., Shirbeen W., Al-Hazmi F.S., Khan S.A. // *Superlattices Microstruct.* 2013. V. 63. P. 162.
12. Elamin A.A., Alsulaim G. // *Asp. Min. Miner. Sci.* 2023. V. 10. № 5. P. 1188.
13. Jian S.-R., Juang J.-Y., Luo C.-W., Ku S.-A., Wu K.-H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 542. P. 124.
14. Ohya M., Fujita Y. // *Surf. Coatings Technol.* 2003. V. 169–170. P. 620.
15. Kudryashov M., Mochalov L., Nezhdanov A., Kornev R., Logunov A., Usanov D. et al. // *Superlattices Microstruct.* 2019. V. 128. P. 334.
16. Usanov D., Nezhdanov A., Kudryashov M., Krivenkov I., Markelov A., Trushin V. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2019. V. 513. P. 120.
17. Sazanov T.S., Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A., Fukina D.G., Vshivtsev M.A. et al. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1838.
18. Minkov D., Angelov G., Nestorov R., Nezhdanov A., Usanov D., Kudryashov M., Mashin A. // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 13. P. 2981.
19. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanov T., Yunin P. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 7. P. 073002.
20. Ruedy J.E., Gibbs R.C. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. № 10. P. 880.
21. Erdevdy M., Markush P., Shpenik O., Zvenihorodsky V. // *Eur. Phys. J. D.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.
22. Smirnov Y.M. // *High Temp.* 2006. V. 44. № 5. P. 656.
23. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2007. V. 36. № 2. P. 509.
24. Мансуров В.Г., Галицын Ю.Г., Малин Т.В., Туйс С.А., Федосенко Е.В., Кожухов А.С., Журавлев К.С., Cora I., Pecz B. // *ФТП.* 2018. Т. 52. № 12. С. 1407.

GALLIUM SELENIDE THIN FILMS GROWN ON SILICON BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

M. A. Kudryashov^{a, b, *}, L. A. Mochalov^{a, b}, Y. P. Kudryashova^{a, b}, E. A. Slapovskaya^b

^a Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia

^b Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

*E-mail: mikhail.kudryashov1986@yandex.ru

Gallium selenide (GaSe) thin films on silicon (111) have been first grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using high-purity elemental gallium and selenium as the precursors. The reactive plasma components formed in the gas phase have been studied by optical emission spectroscopy. All grown films have a stoichiometry similar to that of GaSe. An increase in the plasma discharge power to 50 W and higher leads to the formation of an ϵ -GaSe phase, an improvement in the structural quality of the films, and an increase in the grain sizes with simultaneous grain compaction.

Keywords: chalcogenide films, gallium selenide, PECVD

REFERENCES

1. Grzonka J., Claro M.S., Molina-Sánchez A., Sadewasser S., Ferreira P.J. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 48. P. 2104965.
2. Jiang B., Hao Z., Ji Y., Hou Y., Yi R., Mao D. et al. // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. № 1. P. 63.
3. Curreli N., Serri M., Zappia M.I., Spirito D., Bianca G., Buha J. et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 3. P. 2001080.
4. Urakami N., Nakakura S., Hashimoto Y. // *Appl. Phys. Express.* 2023. V. 16. № 5. P. 056503.
5. Tonndorf P., Schwarz S., Kern J., Niehues I., Pozo-Zamudio O. Del, Dmitriev A.I. et al. // *2D Mater.* 2017. V. 4. No. 2. P. 021010.
6. Shevchenko O.N., Mikerin S.L., Kokh K.A., Nikolaev N.A. // *Appl. Sci. Sci.* 2023. V. 13. № 4. P. 2045.
7. Castellano A. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 4. P. 298.
8. Chang C.-C., Zeng J.-X., Lan S.-M., Uen W.-Y., Liao S.-M., Yang T.-N. et al. // *Thin Solid Films.* 2013. V. 542. P. 119.
9. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 12972.
10. Sakr G.B. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2007. V. 138. № 1. P. 1.
11. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A., Shirbeeney W., Al-Hazmi F.S., Khan S.A. // *Superlattices Microstruct.* 2013. V. 63. P. 162.
12. Elamin A.A., Alsulaim G. // *Asp. Min. Miner. Sci.* 2023. V. 10. № 5. P. 1188.
13. Jian S.-R., Juang J.-Y., Luo C.-W., Ku S.-A., Wu K.-H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 542. P. 124.
14. Ohya M., Fujita Y. // *Surf. Coatings Technol.* 2003. V. 169-170. P. 620.
15. Kudryashov M., Mochalov L., Nezdanov A., Kornev R., Logunov A., Usanov D. et al. // *Superlattices Microstruct.* 2019. V. 128. P. 334.
16. Usanov D., Nezhdanov A., Kudryashov M., Krivenkov I., Markelov A., Trushin V. et al. // *J. Non. Non. Cryst. Solids.* 2019. V. 513. P. 120.
17. Sazanov T.S., Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A., Fukina D.G., Vshivtsev M.A. et al. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1838.
18. Minkov D., Angelov G., Nestorov R., Nezhdanov A., Usanov D., Kudryashov M., Mashin A. // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 13. P. 2981.
19. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanov T., Yunin P. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 7. P. 073002.
20. Ruedy J.E., Gibbs R.C. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. № 10. P. 880.
21. Erdevdy M., Markush P., Shpenik O., Zvenihorodsky V. // *Eur. Phys. J. D.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.
22. Smirnov Y.M. // *High Temp.* 2006. V. 44. № 5. P. 656.
23. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // *J. Phys. Phys. Chem. Ref. Data.* 2007. V. 36. № 2. P. 509.
24. Mansurov V.G., Galitsyn Y.G., Malin T.V., Thijs S.A., Fedosenko E.V., Kozhukhov A.S. et al. // *FTP.* 2018. V. 52. № 12. P. 1407.