

УДК 546.05

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaS НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПОДЛОЖЕК

© 2023 г. М. А. Кудряшов^{a, b}, Л. А. Мочалов^{a, b}, И. О. Прохоров^{a, b}, М. А. Вшивцев^{a, *},
Ю. П. Кудряшова^b, В. М. Малышев^a, Е. А. Слаповская^b

^a Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия

^b Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*E-mail: mvshivtcev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Моносulfид галлия (GaS), как представитель монокристаллических слоистых материалов III группы, является полупроводником с широкой запрещенной зоной. Он считается идеальным материалом для детекторов света в синем и ближнем ультрафиолетовом диапазонах спектра. В этой работе впервые применен метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) для получения тонких пленок GaS на различных подложках, где в качестве исходных веществ выступали высокочистые галлий и сера. Для инициирования взаимодействия между исходными материалами использовался неравновесный плазменный ВЧ-разряд (40.68 МГц) при давлении 0.1 Торр. Исследовано влияние природы подложки на стехиометрию, структуру и морфологию поверхности пленок GaS. Плазмохимический процесс изучался методом оптической эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: тонкие пленки, моносulfид галлия, PECVD

DOI: 10.31857/S0023119323060098, **EDN:** RULDFW

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают двумерные полупроводники из-за их уникальных физических свойств и многообещающих применений в будущем. Такие материалы привлекли значительное внимание исследователей благодаря возможности использовать их в оптоэлектронике, сенсорах, наноэлектронике, и т.д. [1]. Большинство изученных 2D-полупроводников обладают малой шириной запрещенной зоны, в то время как для 2D-светодиодов (LED) с излучением синего или УФ-излучения необходимы материалы с большей шириной запрещенной зоны. Входящий в состав слоистых халькогенидов моносulfид галлия является широкозонным полупроводником, который является многообещающим кандидатом для изготовления оптоэлектронных устройств, работающих в синей области спектра [2], а также для нелинейно-оптических [3] и фотоэлектрических приложений [4]. Кроме того, GaS представляет интерес как материал для пассивации поверхности GaAs [5]. Наиболее стабильной формой при нормальных условиях является гексагональный β -GaS ($a = b = 3.585 \text{ \AA}$, $c = 15.50 \text{ \AA}$), который представляет собой диамагнитный полупроводник

[6]. GaS кристаллизуется по типу стопки слоев, где каждый монослой состоит из двух плотноупакованных подслоев галлия и двух плотноупакованных подслоев серы в последовательности стопки S—Ga—Ga—S вдоль оси c . Внутри слоя существуют сильно ковалентные химические связи галлий—сера, а между соседними слоями имеются слабые силы Ван-дер-Ваальса.

Показано, что объемный GaS имеет непрямую ширину запрещенной зоны 2.59 эВ и прямую ширину запрещенной зоны 3.05 эВ [7]. Из-за эффектов квантового ограничения запрещенная зона увеличивается с уменьшением толщины [8]. Также GaS, обогащенный галлием, относится к полупроводникам n -типа, а GaS, обогащенный серой, — к полупроводникам p -типа [9]. Зарегистрированные значения холловской подвижности составляют около 16 и 12 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для GaS n - и p -типа соответственно [10].

Тонкие пленки sulfида галлия были получены несколькими методами, включая химическое осаждение из газовой фазы [11], осаждение с модулированным потоком [12], микроволновый тлеющий разряд [13], молекулярно-лучевую эпитаксию [14] и др. Известно, что условия/методы

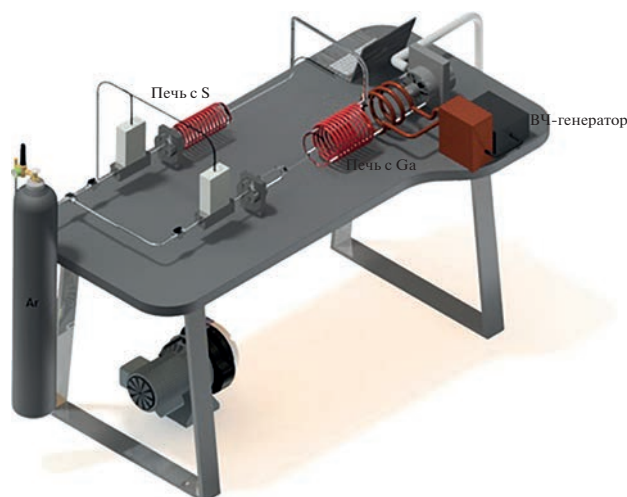


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для синтеза тонких пленок Ga–S.

осаждения могут влиять на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок. Например, на кристалличность пленок может сильно влиять природа подложки. В этой работе исследовано влияние типа подложки на пленки сульфида галлия, полученные плазмохимическим осаждением из газовой фазы, где в качестве прекурсоров использовались элементарные галлий и сера. Такой метод позволяет получать пленки при более низкой температуре, что имеет значение для чувствительных к температуре применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема плазмохимической установки с трубчатым реактором приведена на рис. 1. Подобная схема была ранее представлена в работах [15].

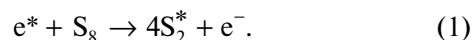
Галлий с чистотой 99.9999% и элементарную серу с чистотой 99.9999% загружали в специальные загрузочные емкости, изготовленные из высокочистого кварца и снабженные внешними резистивными нагревательными элементами и термодатчиками для контроля температуры. Температура источника галлия составляла 850°C, температура источника серы 120°C. Плазменный разряд возбуждался 4-витковым внешним ВЧ-индуктором, мощность плазмы составляла 50 Вт. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживалось постоянным 0.1 Торр. Твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую подложку. Пленки осаждали на такие подложки, как сапфир (0001), кремний (100) и покрывное стекло размерами 10 × 10 мм². Температура подложек поддерживалась на уровне 250°C. Средняя скорость роста, вычисленная из измеренных толщин пленок с помощью микроинтерферометра Линника

МИИ-4М, составила около 25 нм/ч. Осаждение осуществляли в течение 2 ч.

Состав полученных пленок был изучен 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 0.1°. Морфологическое состояние поверхности пленок сульфида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме.

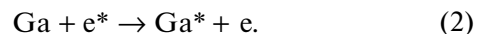
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar–S, Ar–Ga и Ar–Ga–S при мощности генератора 50 Вт представлены на рис. 2. В условиях плазменного разряда сера демонстрирует высокую реакционную способность благодаря большому сечению захвата и сродству к электрону ($\epsilon = -2.07$ eV). Это отражается в эмиссионном спектре плазмы появлением широких максимумов молекулярных фрагментов серы (S_2 – S_8) в области 270–370 нм (кривая 1). Взаимодействие высокоэнергетичных электронов в разряде плазмы с молекулами серы S_8 сопровождается образованием димерных фрагментов S_2 в возбужденном состоянии согласно следующему суммарному процессу:

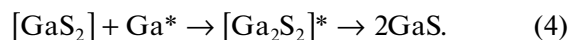
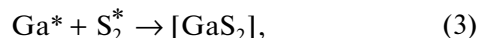


В спектре плазмы на фоне широких максимумов в области 270–450 нм, наблюдаются эмиссионные полосы возбужденных фрагментов S_2 при 282.9, 290, 293, 336.9, 394, 419.3, 447.8 нм. Эмиссионные линии атомарных фрагментов серы в спектре плазмы не обнаружены.

В спектре плазмы смеси Ar–Ga (кривая 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм [16]:



В случае смеси Ar–Ga–S (кривая 3) наблюдается уменьшение интенсивности линий галлия и серы в виду взаимодействия их активных частиц в плазме. Можно предположить протекание следующих химических реакций в разряде плазмы:



Таким образом, исходя из анализа эмиссионных спектров, в процессе плазмохимического осаждения следует ожидать формирование на подложке моносульфида галлия.

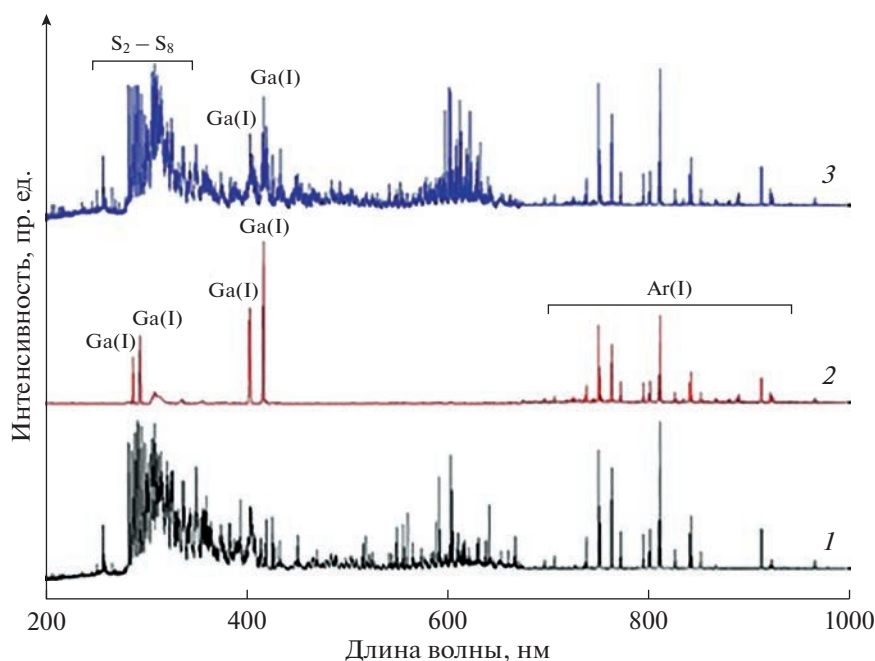


Рис. 2. Эмиссионные спектры смесей Ar–S (1), Ar–Ga (2) и Ar–Ga–S (3).

Зависимость состава пленок от типа подложки представлена в табл. 1. Погрешность измерения составила ± 1 ат. %. Как видно из таблицы, наиболее близкий состав к стехиометрии GaS получается на сапфировой подложке. При этом на покровном стекле наблюдается наибольшее отклонение, а именно, заметное превышение содержания серы по сравнению с галлием. В этом случае состав был ближе к стехиометрии Ga_2S_3 .

Пленки, осажденные на покровное стекло, кремний и сапфир, имели различную структуру (рис. 3). В случае покровного стекла пленки имели рентгеноаморфную природу. Когда осаждение осуществлялось на кремниевую подложку, помимо аморфной фазы наблюдалась кристаллическая фаза β -GaS [PDF № 30-0576], демонстрируя на дифрактограммах рефлексы при 11.3° , 28.9° и 50.9° .

Отметим, что и γ - Ga_2S_3 , и β -GaS дают рефлексы вблизи $2\theta = 29^\circ$, что создает определенную сложность в различии этих фаз, особенно когда кристаллизация плохая. В этих условиях рефлексы при $2\theta = 11.4^\circ$ и 50.9° служат для обеспечения точного определения гексагональной фазы моносulfида галлия. Наличие рефлексов разных направлений

говорит о поликристалличности пленок. Дифракционные пики β -GaS (002) и (004) наблюдались при осаждении пленки на сапфировую подложку. Рефлексы для GaS достаточно широкие, что указывает на то, что пленки являются дефектными и поликристаллическими с малыми размерами доменов. Тем не менее, пленки сильно текстурированы. Для пленки присутствуют только дифракционные пики (002) и (004), что указывает на предпочтительную ориентацию оси c .

На рис. 4 представлены АСМ-снимки пленок Ga–S, полученных на различных подложках при мощности плазмы 50 Вт и температуре подложки 250°C . В случае сапфира наблюдается гладкая поверхность без каких-либо явных фрагментов с шероховатостью около 0.44 нм. Пленки, осажденные на кремний, имеют более высокую шероховатость поверхности (0.63 нм), на которой отчетливо видны сферические островки размером 60 нм. На покровном стекле формируются пленки с наиболее развитой поверхностью. Здесь можно выделить сферические зерна размером 200 нм, а шероховатость составляет уже приблизительно 10 нм.

ВЫВОДЫ

Показана возможность осаждения тонких пленок моносulfида галлия (GaS) на такие типы подложки, как сапфир, кремний и покровное стекло, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы. Природа подложки определяла состав и свойства пленок. Наиболее близкий состав пленки к моносulfиду галлия был реализо-

Таблица 1. Состав пленок Ga–S от типа подложки

Тип подложки	Состав, ат. %
Покровное стекло	$Ga_{43}S_{57}$
Si (100)	$Ga_{47}S_{53}$
Al_2O_3 (0001)	$Ga_{48}S_{52}$

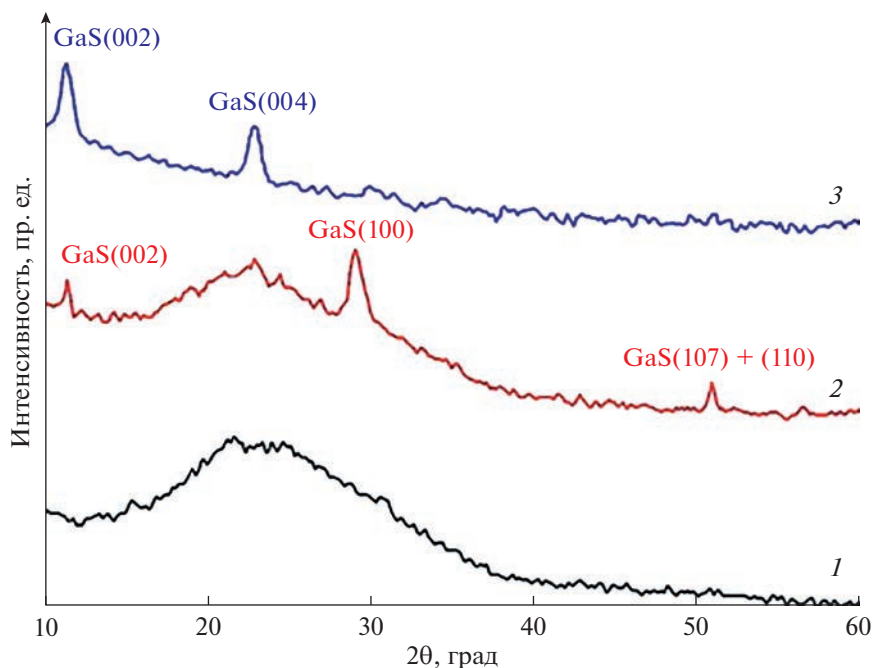


Рис. 3. Дифрактограммы пленок сульфида галлия, осажденных на покровное стекло (1), кремний (2) и сапфир (3), при мощности плазмы 50 Вт и температуре подложек 250°C.

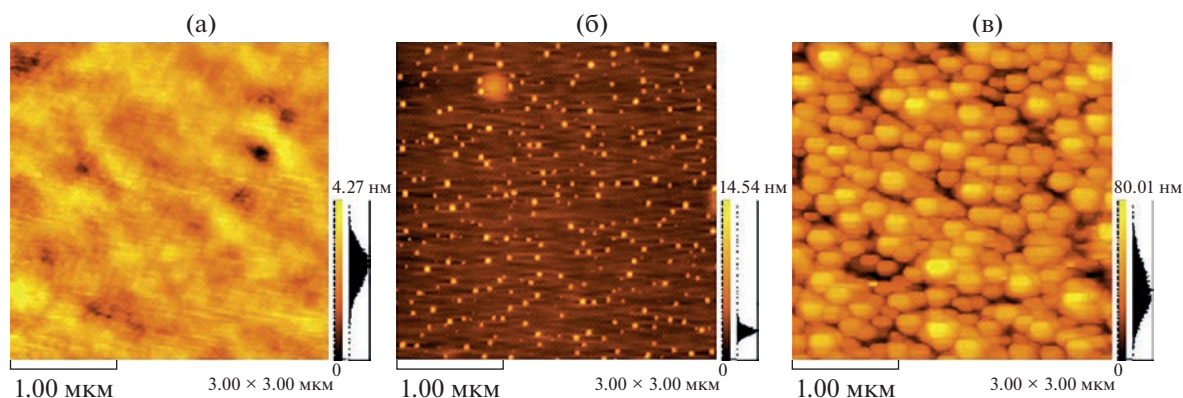


Рис. 4. АСМ-изображения пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир (а), кремний (б) и покровное стекло (в).

ван на сапфине. Напротив, на стекле формировались аморфные пленки, близкие к стехиометрии Ga_2S_3 . Когда осаждение осуществлялось на кремниевую подложку, помимо аморфной фазы наблюдалась кристаллическая фаза β -GaS. Дифракционные пики β -GaS (002) и (004) наблюдались при осаждении пленки на сапфировую подложку, что указывает на предпочтительную ориентацию оси c . В случае сапфира пленки имеют гладкую поверхность без каких-либо явных фрагментов с шероховатостью около 0.44 нм. Шероховатость слегка увеличивалась в случае использования кремниевой до 0.63 нм. На покровном стекле формиру-

ются пленки с наиболее развитой поверхностью с шероховатостью приблизительно 10 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J.N., Strano M.S. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 11. P. 699.

2. Jung C.S., Shojaei F., Park K., Oh J. Y., Im H.S., Jang D.M., Kang H.S. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9585.
3. Haishuang L., Yu C., Kexin Y., Yawei K., Zhongguo L., Yushen L. // Front. Mater. 2021. V. 8. P. 478.
4. Cuculescu E., Evtodiev I., Caraman M., Rusu M. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. № 3. P. 1077.
5. Okamoto N., Tanaka H. // Mater. Sci. Semicond. Process. 1999. V. 2. P. 13.
6. Jastrzebski C., Olkowska K., Jastrzebski D.J., Wierzbicki M., Gebicki W., Podsiadlo S. // J. Phys. Condens. Matter. 2018. V. 31. P. 075303.
7. Hu P., Wang L., Yoon M., Zhang J., Feng W., Wang X., Xiao K. // Nano Lett. 2013. V. 13. № 4. P. 1649.
8. Gutiérrez Y., Juan D., Dicorato S., Santos G., Duwe M., Thiesen P.H., Giangregorio M.M., Palumbo F., Hingerl K., Cobet C., García-Fernández P., Junquera J., Moreno F., Losurdo M. // Opt. Express. 2022. V. 30. № 15. P. 27609.
9. Lieth R.M.A., Van Der Maesen F. // Phys. status solidi A. 1972. V. 10. № 1. P. 73.
10. Kipperman A.H.M., Vermij C.J. // Nuovo cimento B. 1969. V. 63. P. 29.
11. Wang X., Sheng Y., Chang R.J., Lee J.K., Zhou Y., Li S., Warner J.H. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 7. P. 7897.
12. Sanz C., Guillén C., Gutiérrez M.T. // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 085108.
13. Chen X., Hou X., Cao X., Ding X., Chen L., Zhao G., Wang X. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 173. № 1. P. 51.
14. Okamoto N., Tanaka H., Hara N. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 2. P. 104.
15. Mochalov L., Logunov A., Prokhorov I., Vshivtsev M., Kudryashov M., Kudryashova Y., Malyshev V., Spivak Y., Greshnyakov E., Knyazev A., Fukina D., Yunin P., Moshnikov V. // Opt. Quantum Electron. 2022. V. 54. P. 646.
16. Shirai T., Reader J., Kramida A.E., Sugar J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. № 2. P. 509.