

# Локальная атомная структура нанокристаллического GaAs по данным EXAFS-исследований

© Р.Г. Валеев<sup>¶</sup>, А.Н. Деев, Ю.В. Рац, Ю.А. Бабанов\*, П.Н. Крылов<sup>+</sup>, В.Ф. Кобзиев<sup>+</sup>, С.Ф. Ломаева

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426000 Ижевск, Россия

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург ГСП-170, Россия

<sup>+</sup> Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Рассмотрены условия получения нанокристаллических пленок арсенида галлия термическим методом на базе модернизированной вакуумной установки УВН-71-ПЗ с использованием трех видов испарителей. С помощью метода протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (английская аббревиатура EXAFS) исследована локальная атомная структура полученных образцов.

## 1. Введение

В настоящее время широко изучается область производства полупроводниковых материалов с нанокристаллической структурой [1]. Как известно, технологические трудности получения пленок соединений элементов  $A^{III}B^V$  имеют объективный характер. Это объясняется тем, что компоненты  $B^V$  (мышьяк, фосфор) летучи и при повышенных температурах обладают высокой упругостью пара. Так, давление паров мышьяка над расплавом GaAs составляет 0.1 МПа (1 атм), а фосфора над расплавом InP — 2.5 МПа. Поэтому все фосфиды и арсениды с большей или меньшей скоростью теряют летучие компоненты при нагреве. Наличие высоких температур и давления токсичных и взрывоопасных газов приводит к резкому увеличению стоимости производства соединений  $A^{III}B^V$ .

В данной работе синтез пленок нанокристаллического GaAs произведен на модернизированной установке УВН-71-ПЗ. Для структурных исследований применялись такие методы, как атомная силовая микроскопия (на сканирующем зондовом микроскопе РМ-SPM-MDT с кремниевым кантилевером и иглой с радиусом кривизны острия меньше 10 нм), рентгеновская дифракция (на дифрактометре ДРОН-3), электронная просвечивающая микроскопия (на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2000 EX) и метод протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения EXAFS (на рентгеновском абсорбционном спектрометре PAC-1 на основе дифрактометра ДРОН-4).

Классические дифракционные методы не позволяют получать информацию о ближнем порядке. Метод EXAFS позволяет исследовать локальную атомную структуру, а именно межатомные расстояния, координационные числа и т.п., для ближайшего атомного окружения. В то же время при математической обработке нормированных осциллирующих частей, выделенных из

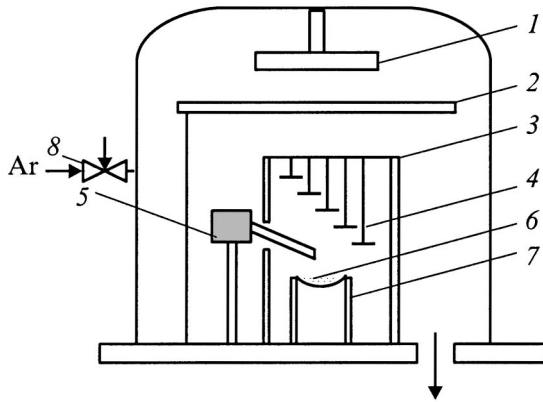
EXAFS-спектров, возникает определенная сложность с получением параметров локального атомного окружения, в особенности если химические элементы расположены достаточно близко в Периодической системе элементов. Стандартный метод фурье-преобразования, получивший широкое распространение для решения задач по нахождению параметров локальной атомной структуры в методе EXAFS, в данном случае не позволяет получить точную информацию о локальном атомном окружении, поскольку амплитуды и фазы обратного рассеяния у галлия и мышьяка практически одинаковы. Поэтому было решено проверить на модельных и экспериментальных нормированных осциллирующих частях EXAFS-спектров возможность получения информации о локальном атомном окружении с помощью регулярного метода математической обработки.

## 2. Эксперимент

Поскольку серийная установка УВН-71-ПЗ не обеспечивает чистоту остаточной атмосферы от паров масла, воды, кислорода, азота и др., в реакционную камеру был установлен геттерный насос. Конструктивно он выполнен в виде магнетронного распылительного устройства с мишенью из титана (рис. 1). В ходе всех экспериментов по получению образцов производился постоянный контроль остаточного давления в камере синтеза.

Осаждение полупроводниковой пленки проводилось следующим образом. Первоначально реакционная камера откачивалась до вакуума  $10^{-3}$  Па. После этого высоковакуумный затвор прикрывался (включался режим дросселирования) и натекателем напускался аргон до рабочего давления 0.67 Па ( $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.). Затем включался геттерный насос (магнетрон), а высоковакуумный затвор закрывался. Высокая сорбционная активность Ti приводит к снижению равновесного давления  $H_2$  и других газов, практически прекращается образование  $CH_4$ , что позволяет достичь парциального остаточного давления химически активных газов до  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  Па. После

<sup>¶</sup> E-mail: atomic@lasas.fti.udmurtia.su  
Fax: (3412) 250614



**Рис. 1.** Схема размещения технологической оснастки в рабочей камере: 1 — магнетрон, 2 и 3 — экраны, 4 — подложки, 5 — вибробункер, 6 — испаритель, 7 — токовводы, 8 — натекагель.

этого в атмосфере инертного газа осуществлялся процесс испарения GaAs с размещением над испарителем полиимидных подложек размером  $10 \times 30 \text{ мм}^2$ . Время напыления составляло  $\sim 10$  мин. За это время на испаритель из вибробункера 5 (рис. 1) высыпалось  $(6 \pm 0.3)$  мг порошка GaAs. Электронная микроскопия на просвет показала, что характерный размер кластеров составил около 5 нм.

Образец кристаллического арсенида галлия был изготовлен методом измельчения монокристалла GaAs, используемого в микроэлектронике в качестве подложки, в агатовой ступке. Характерный размер порошинок составлял не более 10–15 мкм.

В спектрометре PAC-1 реализована схема "нахождение" рентгеновского излучения через исследуемое вещество. Использовалась трубка БСВ-27 с молибденовым антикатодом. Сканирование по углу осуществлялось гониометром ГУР-9 с шаговым двигателем (минимальный контролируемый угол —  $0.0025^\circ$ ). В качестве монокроматора использовался монокристалл  $\text{SiO}_2$  (1340) (постоянная решетки  $d = 1.18007 \text{ \AA}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ).

В ходе проведения экспериментов были получены EXAFS-спектры для кристаллического GaAs на *K*-краях Ga и As, а также EXAFS-спектр для нанокристаллического GaAs на *K*-крае Ga. Спектры галлия (энергия края поглощения — 10 368 эВ) снимались в диапазоне энергий от 9997 до 11 493 эВ, спектры мышьяка (энергия края поглощения — 11 865 эВ) — от 11 491 до 12 992 эВ. Соотношение сигнал/шум составляло около 5%.

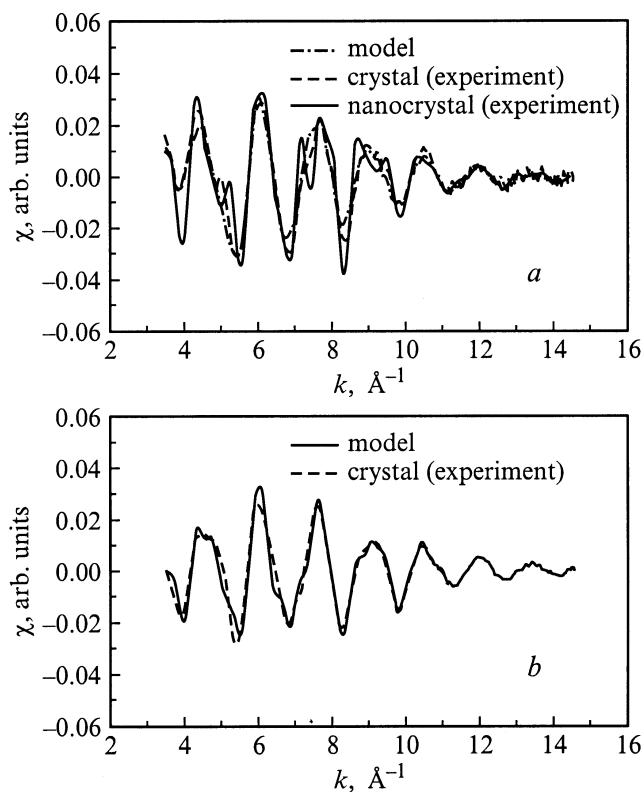
### 3. Результаты исследований и их обсуждение

Нанокристалличность полученных пленок подтверждается рентгеновской дифрактограммой. Пики, характерные для кристаллического GaAs, значительно уширены. Уменьшение размера зерна производилось увеличением скорости испарения (для метода дискретного испарения это означает повышение скорости подачи испаряемого материала), снижением температуры подложек и уменьшением расстояния испаритель–подложка. Все пленки имеют *p*-тип проводимости с шириной запрещенной зоны 1.4 эВ при комнатной температуре.

Локальная атомная структура пленок GaAs была исследована методом EXAFS-спектроскопии. После предварительной обработки результатов эксперимента были получены нормированные осциллирующие части спектров EXAFS для кристаллического GaAs на *K*-краях Ga и As и нормированная осциллирующая часть на *K*-краю Ga нанокристаллического GaAs. Они представлены на рис. 2 в сравнении с модельными спектрами, рассчитанными с помощью пакета программ FEFF-7 [2] в приближении многократного рассеяния. Видно, что нормированные осциллирующие части, полученные из эксперимента, имеют некоторые различия в сравнении с теоретическими, прежде всего в амплитуде огибающей. Это различие связано с неоднородностью как кристаллического, так и нанокристаллического образцов по толщине. Но данное обстоятельство никак не влияет на расчеты по нахождению длин химических

Параметры парных корреляционных функций для GaAs в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях

Парная корреляционная функция	№ координационной сферы	Длина химической связи, $\text{\AA}$			
		Ga–Ga	Ga–As	As–Ga	As–As
Модель	1	4.001	2.450	2.450	4.001
	2	5.658	4.692	4.692	5.658
	3	6.930	6.166	6.166	6.930
Кристалл	1	4.002	2.446	2.449	4.010
	2	5.677	4.693	4.695	5.663
	3	6.925	6.184	6.177	6.928
Нанокристалл	1	4.002	2.449	—	—
	2	5.657	4.693	—	—
	3	6.925	6.179	—	—



**Рис. 2.** Нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров поглощения в сравнении с модельными спектрами: *a* — на *K*-крае Ga в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях; *b* — на *K*-крае As в кристаллическом состоянии.

связей, оно сказывается только при определении координационных чисел. Из этих осциллирующих частей методом решения обратной задачи, изложенным в [3], были рассчитаны парные корреляционные функции (ПКФ). Полученные длины химических связей представлены в таблице. Видно, что больших различий в ПКФ и длинах химических связей кристаллического и нанокристаллического образцов не наблюдается. Отсюда можно сделать следующий вывод: локальное атомное окружение GaAs остается практически неизменным при переходе от кристаллического к нанокристаллическому состоянию.

Величины погрешностей в определении длин химических связей оценивались исходя из метода решения обратной задачи при модельных расчетах. Для первой координационной сферы величина погрешности равна  $0.004 \text{ \AA}$ , для второй и третьей —  $0.025 \text{ \AA}$ .

#### 4. Заключение

В работе представлены результаты по изготовлению и исследованию пленок нанокристаллического GaAs. Образцы были аттестованы различными методами, такими как атомная силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, электронная просвечивающая микроскопия. Были проведены сравнительные EXAFS-исследования

полученных нанокристаллических пленок с кристаллическим GaAs. Показано, что нарушенные межатомные расстояния для первой координационной сферы в нанокристаллическом арсениде галлия не претерпевают существенных изменений по сравнению с монокристаллом.

#### Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **32**, 513 (1998).
- [2] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Phys. Rev. B, **52**, 2995 (1995).
- [3] Д.И. Кочубей, Ю.А. Бабанов и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия (Новосибирск, Наука, 1988).

Редактор Т.А. Полянская

#### The local atomic structure of nanocrystalline GaAs based on EXAFS data

R.G. Valeev, A.N. Deev, Yu.V. Rutz, Yu.A. Babanov\*, P.N. Krylov<sup>+</sup>, V.F. Kobziyev<sup>+</sup>, C.F. Lomaeva

Physicotechnical Institute,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
426000 Izhevsk, Russia

\* Institute of Metal Physics,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
620219 Ekaterinburg, Russia

<sup>+</sup> Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

**Abstract** Conditions for obtaining GaAs nanocrystalline films by the thermal method on the base of the modified vacuum device with the use of three types of vaporizers have been considered. Intrinsic atomic structure of obtained samples has been studied by EXAFS technique.