

УДК 538.911

ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ СКОЛОТОЙ ПОВЕРХНОСТИ
СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $A^{III}B^{VI}$ А.М.ПАШАЕВ*, Б.Г.ТАГИЕВ*,
Р.Ф.МЕХТИЕВ**, Р.А.ИБРАГИМОВ*, А.А.САФАРЗАДЕ** *Национальная Академия Авиации Азербайджана,*** *Бакинский Государственный Университет**safarzade@yandex.ru*

Исследованы морфологические особенности сколотых Ван-дер-Ваальсовых поверхностей слоистых кристаллов типа GaSe и GaSe<примесь> методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Полученные атомно-силовые образы морфологии поверхности позволяет предположить, что в результате механического скола происходит пластическая реконструкция поверхности в виде гофры сложной формы. Поверхность в виде гофры является следствием комплекса взаимодействующих в межслоевом пространстве дислокаций совместно с физическими, химическими и кристаллографическими процессами.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, поверхность полупроводников, слоистые кристаллы, межслоевая структура.

Физические свойства в анизотропном кристалле GaSe с начала 60 годов XX века до сегодняшних дней изучаются учеными различных стран мира. В зависимости от режима получения, типа внедренных примесей электропроводимость селенида галлия изменяется в широком интервале ($10 \div 10^9 \text{ Ом}^{-1}$). GaSe является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны 2 eV.

Впервые монокристаллы GaSe получены в институте физики АН Азерб. ССР одним из авторов настоящей статьи [1].

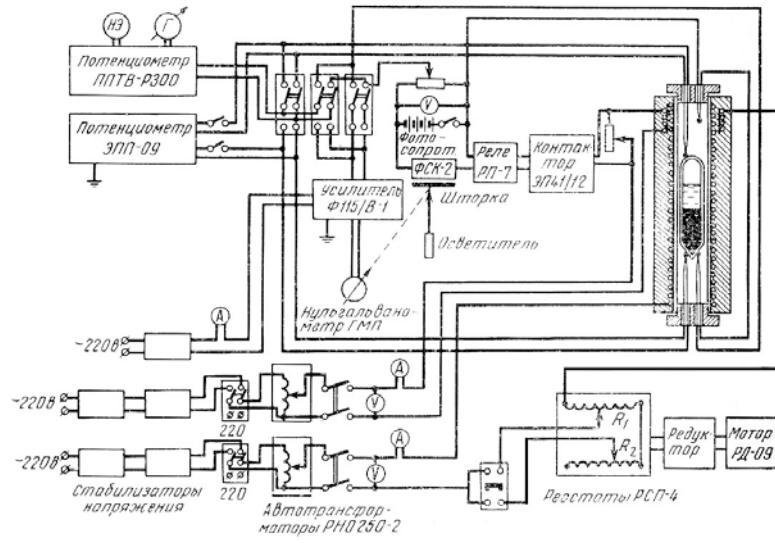


Рис.1. Схема установки с автоматическим регулированием температуры при выращивании кристаллов полупроводников с летучими компонентами [1].

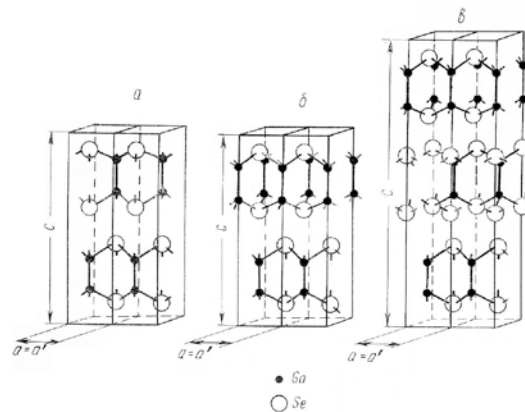


Рис.2. Структура трех модификаций GaSe: а) – β -GaSe; б) – ϵ -GaSe; в) – γ -GaSe [1,2,3]

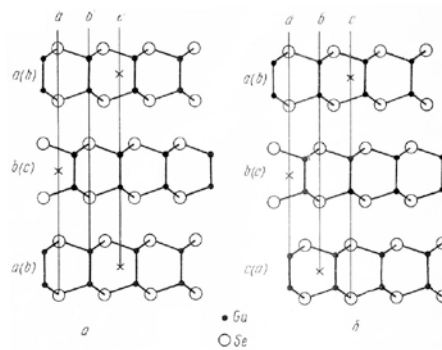


Рис. 3. Структура GaSe: а)- гексагональная упаковка β -GaSe; б) – ромбоэдрическая упаковка γ -GaSe [1,2,3].

Существующие более 2000 статей, посвященных термодинамическим, структурным-, электрическим-, оптическим- и нелинейно-оптическим (НЛО) свойствам Селенида Галлия—показывают, что этот материал является выдающимся материалом для различных применений в средней ИК и ТГц (терагерцовых) областях спектра, также как и для модуляции различных лазерных излучений.

Наиболее значимые и интересные линейные оптические свойства селенида галлия могут быть сформулированы следующим образом:

- ширина прямой запрещенной зоны $E_{gdir} = 2,020$ eV при 300 К;
- энергия прямых экситонов типа $W_{annier} - E_{excdir} = 2.001$ eV, $R_{yexc} = 19.5$ meV (300 К) – очень подходящая для модуляции излучения He – Ne лазера ($E_l = 1.96$ eV);
- легкое скалывание в плоскости “x”-“y” на плоскопараллельные пластинки с зеркально отражающими поверхностями, которые не содержат свободных связей;
- возможности Ван-дер-Ваальсовой эпитаксии;
- возможность интеркалирования и использования объемных кристаллов в качестве детекторов радиационного излучения.

Все вышеперечисленные и многие другие особенности делают весьма интересным выращивание и исследование физических свойств объемных кристаллов, так и их наночастиц.

НЛО свойства Селенида Галлия впервые были обнаружены в 1972 году в рамках совместных работ между ИФАН Азербайджана и ФИАН СССР. По сути дела это был первый НЛО материал, выращенный и предложенный для различных применений в бывшем СССР. НЛО свойства Селенида Галлия могут быть сформулированы следующим образом:

- широкая область прозрачности от 0.65 до 18 мкм;
- малые значения коэффициента поглощения $\alpha < 1$ см⁻¹ в области прозрачности;
- достаточно большое двулучепреломление ($n_o - n_e = 0.28$), необходимое для выполнения условия фазового синхронизма;
- очень высокое значение нелинейного оптического коэффициента ($d_{22} = 86 \pm 17$ pm/V), соответствующего значению $2.0 \pm 0.4 \times 10^{-7}$ esu;
- высокое значение коэффициента двухфотонного поглощения ($\sim 10^7$ см²/W, $l = 1.06$ мкм).

Большой вклад в развитие физики Селенида Галлия и его аналогов были проделаны Нобелевским Лауреатом А.М.Прохоровым; Г.Б.Абдуллаевым, Э.Ю.Салаевым, Ф.М.Гашимзаде, Б.Г.Тагиевым, П.П.Пашининым; Г.А.Ахундовым, В.В.Смирновым, Л.А.Кулевским; К.Л.Водопьяновым; Ю.М.Андреевым, К.Р. Аллахвердиевым, Ф.И.Исмаиловым, Г.Д.Бе-

леньким, Н.Фернелиусом, А.Сегурой, Л.Кадором, В.С.Днепровским, А.Ш.Абдиновым, Р.Сулеймановым, Е.Салмановым, А.Г.Кязымзаде и др.

Исследования физических свойств кристаллов и наночастиц Селенида Галлия интенсивно продолжают и по настоящее время, в том числе с использованием новейших методов в исследовании поверхности материалов, к которым относятся зондовые методы с атомарным разрешением. К зондовым методам относятся атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая получать дополнительную (топографическую) информацию о поверхности исследуемого материала в наномасштабе. АСМ микроскопия впервые позволила непосредственно визуализировать поверхность в нано (10^{-9} м) масштабе[4] и изучать структуру любых по проводимости материалов, в том числе и сколотой Ван-дер-Ваальсовой поверхности слоистых полупроводниковых кристаллов типа A^3B^6 , ярким представителем которого является GaSe.

Методика эксперимента

Измерения на сколотой Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) поверхности слоистого полупроводникового кристалла GaSe и GaSe<примесь>проводились на атомно силовом - микроскопе марки Solver-NEXT. Скол производился либо адгезивной пленкой (скотчем), либо лезвийным ножом непосредственно (за 2-3 минуты) перед установкой образца на сканирующий столик АСМ микроскопа. Известно, что сколотая поверхность слоистых кристаллов являются атомарно гладкими и малая скорость окисления поверхности GaSe из-за покрытия поверхности атомами Se позволяют проводить измерения без дополнительной подготовки поверхностей, для которых интерпретация наблюдаемого контраста АСМ-образа является однозначной. Все измерения в настоящей работе производились с использованием зондов, изготовленных из вольфрамовой (W) проволоки диаметром 100 мкм методом электрохимического травления. Электрохимическое травление предполагает растворение металла или поверхностного слоя, причём металл переходит в раствор с образованием простых или комплексных ионов, малодиссоциированных соединений. Сканирование проводилось со скоростью при прямом и обратном ходе равном 3 мкм/с, с усилением обратной связи равным 3 и рабочей точке 0,6. Измерения проводились при комнатной температуре (300 К) в условиях *exsitu*.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В кристаллах GaSe силы межатомного взаимодействия характеризуются тремя параметрами:

- радиусом действия r' , на котором силы притяжения исчезающе малы;
- величиной энергии связи;
- характером распределения электронной плотности и валентных электронов в пространстве.

Силы Ван-дер-Ваальса являются типичными для анизотропных кристаллов, образующихся из элементов III–VI групп (GaSe), где между слоями действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, а между атомами внутри слоев сильные ковалентные связи [5,6]. В результате получают структуры, обладающие значительной анизотропией физических свойств, что обуславливает повышенную хрупкость слоистых кристаллов и затрудняет процессы пластической деформации [7].

При проведении скола кристалла GaSe происходит механическое воздействие в начале приводящее к деформации и завершаемое разрушением кристалла вдоль межслоевого Ван-дер-Ваальсового пространства преимущественно по характерным для данного кристаллического вещества плоскостям и зависящее от механических (деформационных) свойств кристалла GaSe [1,2].

На механические свойства кристаллов оказывают влияние следующие факторы: тип кристаллической решетки, наличие примесей, ориентировка (направленность) кристалла по отношению к деформирующему усилию, температура и скорость деформации, размеры, форма и состояние поверхности кристалла [8].

Основным способом пластической деформации монокристаллов является сдвиговое перемещение одних частей кристалла относительно других, осуществляемое с помощью многочисленных видов движения дислокаций (рис.4).

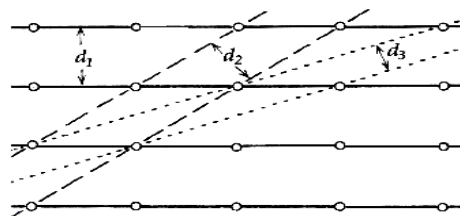


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая различные межплоскостные расстояния (d) в структуре кристалла при направленности скола.

В гексагональных кристаллах, к которым относится GaSe, наблюдается большое многообразие систем скольжения, что обуславливает сильную зависимость механических свойств монокристалла от их кристаллографической ориентации.

Часто в процессах пластического деформирования кристаллов одновременно реализуется несколько механизмов. Конкретный вклад того или иного механизма определяется многими факторами, в том числе типом кристаллической решётки, химическим и фазовым составом, структурой кристалла, скоростью, направленностью, температурой деформации и пр.

Анализ публикаций результатов АСМ-исследований указывает на зависимость степени атомного разрешения от способа получения образца и приготовления поверхности, длительности хранения, среды исследования и значения температуры [9].

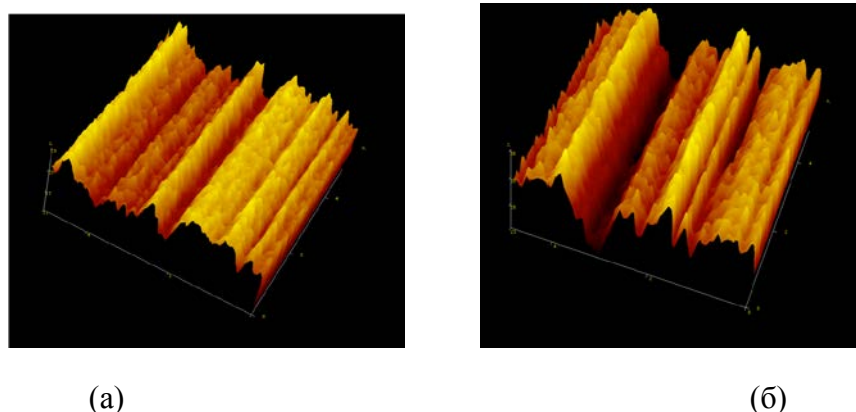


Рис.5. Гофрированная структура АСМ-образа ВдВ поверхности слоистого а)-GaSe<Sn>и б) -GaSe<Zn>в 3D масштабе.

Кристаллы часто раскалываются по системе плоскостей, положение которых определяется не зонами ослабленных связей идеальной кристаллической решетки, а особенностями её искажений, вследствие этого поверхность скола GaSe всегда имеет неровности (рис. 4) – ступени скола, обусловленные наличием дефектов структуры (дислокации, границы блоков). В анизотропных кристаллических структурах амплитуды колебаний атомов вдоль направлений слабой связи значительно выше, чем в направлениях сильной связи. Смещение атомов вдоль направления слабой связи приводит к увеличению расстояния между атомами внутри слоя на величину пропорциональную квадрату этого смещения, вследствие чего в слое возникает сжимающая сила, которая и обуславливает образование гофры [10].

Согласно Гиббсу кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии со средой, имеет форму отвечающей минимуму его поверхностной энергии при постоянном объеме[11].

Можно заключить, что полученный АСМ- образ сколотой поверхности слоистого кристалла GaSe является результатом механической деформации комплексного взаимодействия физических (объясняет природу анизотропии первичными и вторичными процессами пластической деформации), химических (направленности и прочности химических связей в зависимости от количества и типа атомов) и кристаллографических (расчёте плотности атомов на гранях простых форм и установлении зависимости от неё анизотропии микротвердости: чем выше ретикулярная

плотность атомов, тем тверже грань) процессов. В процессе этих комплексных взаимодействий, в соответствии со вторым законом термодинамики и законом Гиббса, поверхность принимает самоорганизованное состояние с минимальной полной энергией. Равновесное расстояние между ближайшими атомами в кристалле, соответствующее минимуму энергии системы, определяется равенством конкурирующих сил притяжения и отталкивания между валентными электронами и ионами [7].

Это самоорганизованное равновесное состояние на АСМ образе поверхности слоистого кристалла GaSe представляет собой форму гофры (рис.5).

Заключение

Методом атомно-силовой микроскопии исследована сколотая межслоевая ВдВ поверхность слоистого полупроводникового кристалла GaSe. В результате сканирования выбранной области поверхности были получены в 3D–масштабе АСМ - образы поверхности GaSe в виде гофры (рис. 5). Образование поверхности в виде гофры есть одновременная реализация нескольких(физических, химических, структурных, механических) механизмов, результатом которого является самоорганизованное равновесное энергетическое состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мехтиев Р.Ф., Абдуллаев Г.Б., Ахундов Г.А. Докл. АН Азерб.ССР, 18, №11,1 (1962).3.С.
2. Мехтиев Р.Ф., Османов Э.О., Рудь Ю.В. Chem.Solids., 8 , 434. (1959)
3. Медведова З.С. Халькогениды элементов III^б группы периодической системы. М.: Наука, 1968.
4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. РАН 2004.
5. A.Kuhu, A. Chery, R. Chevallier Crystall Structures and Interatomic Distance in GaSe.Phys. Stat. Sol. (a), v. 31, N1, p.469-475 (1975).
6. E. Mooser, J. Ch. Schluter, M. Schluter – J. Phys. Chem. Sol., v.35, p.1269 (1974).
7. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И.Полухин, С.С. Горелик, В.К.Воронцов. – М.: Металлургия, 1982. – 584 с.
8. Современная кристаллография. В 4 т. Том IV. Физические свойства кристаллов / Л.А.Шувалов, А.А.Урусовская, И.С.Желудев и др. М.: Наука, 1981, 496 с.
9. Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Сафарзаде А.А. Особенности структуры поверхностей слоистых кристаллов GaSe<Sn>. Химия, физика и технология поверхности. Т.2, №3, с.395-398. (2011).
10. Феодосьев С.Б., Гурскас А.А., Попов В.П., Госпадарев И.А., Сыркин Е.С., Нестеренко Н.М. ФТТ **31**, 186 (1989).
11. Анизотропия микротвердости и плотность атомов в элементарном объеме идентичности кристаллов / В.Н.Гурин, М.М.Корсукова, Л.И.Деркаченко // Физика твердого тела. 1998, т. 40, № 3, с. 481-486.

**A^{III}B^{VI} TIPLİ LAYLI KRİSTALLARIN
AYRILMIŞ SƏTHİN ÖZÜNÜ TƏŞKİLETMƏ PROSESİ**

A.M.PAŞAYEV, B.H.TAĞIYEV, R.F.MEHDİYEV, A.A.SƏFƏRZADƏ

XÜLASƏ

GaSe и GaSe<aşqar> tipli laylı kristalların ayrılma üsulu ilə alınmış Vaan-der-Vaals səthi atom-qüvvə mikroskopla tədqiq olunmuşdur. Alınmış səthin atom-qüvvə morfoloji obrazları fərz etmək imkanı verir ki, mexaniki ayrılma zamanı mürəkkəb büzmə formasında səthin plastik rekonstruksiyası yer verir. Büzmə formasında səthin əmələ gəlməsi səth arası fəzədə dislokasiyalarla birlikdə fiziki, kimyəvi və kristalloqrafik proseslərin qarşılıqlı təsir nəticəsidir.

Açar sözlər: atom-qüvvə mikroskopiyası, yarımqeçiricilərin səthi, laylı kristallar, layarası struktur.

**SELF-ORGANIZING PROCESSES OF CLEAVED SURFACES OF LAYERED
CRYSTALS SUCH AS A^{III}B^{VI}**

**A.M.PASHAYEV, B.G.TAGHIYEV,
R.F.MEHTIYEV, R.A.IBRAHIMOV, A.A.SAFARZADE**

SUMMARY

Morphological features of cleaved Van Der Waals surfaces of such layered crystals as GaSe and GaSe< admixture > were observed by scanning atomic force microscopy. The obtained images of atomic-force surface morphology suggest that cleavage occurs by mechanical plastic restructuring of surface in complicated form corrugations. The surface of the corrugations is a result of complex physical, chemical, and crystallographic processes and interactions of dislocations in the interlayer space.

Key words: atomic force microscopy, the surface of the semiconductor, layered crystals, interlayer structure.

Поступило в редакцию: 22.01.2014 г.

Подписано к печати: 04.04.2014 г.