

М.П. Киселюк<sup>1</sup>, О.І. Власенко<sup>1</sup>, П.О. Генцарь<sup>1</sup>, М.В. Вуйчик<sup>1</sup>, М.С. Заяць<sup>1</sup>,  
І.В. Кругленко<sup>1</sup>, О.С. Литвин<sup>1</sup>, Ц.А Криськов<sup>2</sup>

## Відбивання тонких плівок GaSe/n-Si (100) та GaSe/n-Si (111)

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.С.Лашикарьова НАН України  
03028, м. Київ, проспект Науки, 41, [gentsar@isp.kiev.ua](mailto:gentsar@isp.kiev.ua)

<sup>2</sup>Кам'янець-Подільський національний університет, кафедра фізики  
32300, м. Кам'янець-Подільський, вул. І.Огієнка, 61

В даній роботі проведено морфологічні та оптичні (еліпсоμεтрія, спектри відбивання в діапазоні 400-750 нм та спектри відбивання в діапазоні 1,4-25 мкм) дослідження тонких плівок GaSe товщиною 15–60 нм на підкладках із монокристалічного кремнію n-Si(100) та n-Si(111) вирощених методом термічного напилення. Показано: зміну фізичних параметрів тонких плівок та наближення кристалічної і енергетичної зонної структури тонких плівок до монокристалів. Для плівок товщиною 60 нм максимум смуги відбивання пояснено непрямими оптичними переходами (оптична ширина забороненої зони  $E_0$  плівки GaSe) підсиленими екситонною взаємодією. В оптичних дослідженнях виявлено прояв квантових ефектів в приповерхневій області тонких плівок. Показано, що на початковому етапі росту має місце острівковий (трьохмірний) ріст плівок GaSe на підкладках n-Si (100) та n-Si(111).

**Ключові слова:** GaSe, тонкі плівки, атомно-силова мікроскопія, відбивання, еліпсоμεтрія.

*Стаття постуила до редакції 13.12.2009; прийнята до друку 15.06.2010.*

## Вступ

Матеріали  $A_3B_6$  є типовими представниками шаруватих напівпровідникових кристалів, які легко сколюються по площинам спаяності перпендикулярно оптичній осі  $c$ , утворюючи тонкі плоскопаралельні кристали товщиною до  $\geq 10^{-7}$  м (100 нм) [1]. В площині шару хімічні зв'язки являються ковалентними, а міжплощинні зв'язки – слабкими і по міцності наближаються до Ван-дер-Ваальсових. Існування слабого зв'язку між шарами і відсутність обірваних зв'язків, практично виключають можливість утворення поверхневих рівнів, концентрація яких на два порядки менша, ніж в звичайних напівпровідниках робить можливим простим сколюванням шарів виготовлення оптично однорідних зразків товщиною до майже 1 мкм з природною дзеркальною поверхнею. Дані матеріали характеризуються великою нелінійною сприйнятливістю, наявністю екситонного поглинання з великою енергією зв'язку ( $\sim 20$  меВ) і великою різноманітністю механізмів нелінійності показника заломлення і коефіцієнта поглинання. Завдяки порівняно невеликому значенню коефіцієнта поглинання ( $\alpha \sim 10^3$  см<sup>-1</sup>) можливе більш глибоке проникнення падаючого випромінювання в зразок. Оптична ширина забороненої зони GaSe, який є представником  $A_3B_6$  рівна 2,0 еВ [2]. Викладені вище

фактори дозволяють використовувати ці матеріали для виготовлення детекторів оптичного випромінювання у видимій і ближній інфрачервоній області спектру, у квантовій електроніці, для створення високоефективних фотовольтаїчних перетворювачів, газових сенсорів та термоелектричних перетворювачів, ефективних джерел терагерцового лазерного випромінювання, яке займає проміжне положення між діапазонами радіо і світлових хвиль далекої інфрачервоної області (100 ГГц – 10 ТГц). Разом з тим, актуальною є проблема отримання високоякісних тонких плівок  $A_3B_6$ , що за своїми фізичними параметрами та характеристиками аналогічні до монокристалів [3, 4]. В зв'язку з інтенсивним розвитком нанofізики та нанoeлектроніки дослідження тонких плівок є актуальним. Тому в даній роботі представлені результати дослідження морфології поверхні та дослідження оптичними методиками фізичних властивостей тонких плівок  $A_3B_6$ , вирощених методом термічного напилення.

## I. Методика експерименту

Плівки GaSe/n-Si(100) і GaSe/n-Si(111) на підкладках із монокристалічного кремнію n-Si (100) та n-Si (111) з питомим опором 5 Ом·см і 4,5 Ом·см відповідно, були отримані методом термічного

напилення на вакуумній установці ВУП-5М. Товщина вирощених плівок задавалась кількістю свіжепідготовленого синтезованого порошку і складала 15, 30 і 60 нм.

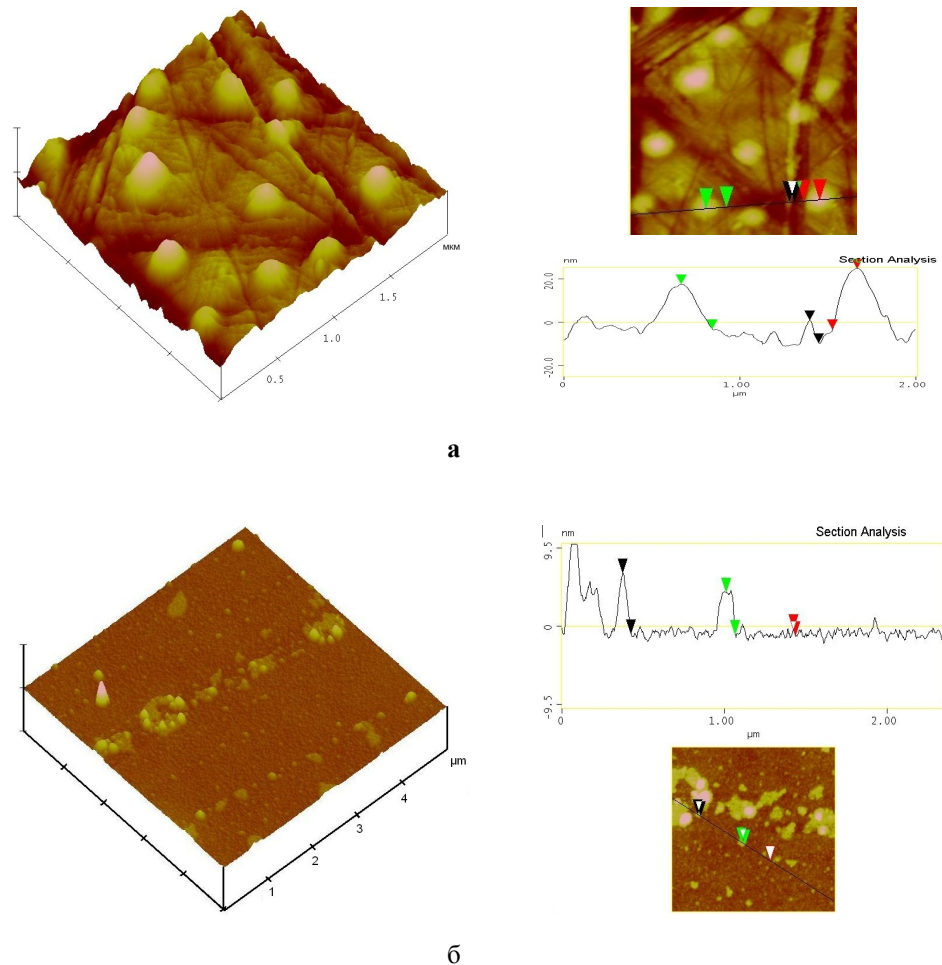
В даній роботі досліджено морфологію поверхні, спектри відбивання в діапазоні 400-750 нм (дифракційний ґратковий монохроматор МДР-23) та в діапазоні 1,4-25 мкм (інфрачервоний Фур'є спектрометр Spectrum ВХП), проведено еліпсометричні дослідження параметрів тонких плівок GaSe на n-Si за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М на довжині хвилі 632,8 нм при куті падіння світла 70°. Всі оптичні дослідження проводились при кімнатній температурі.

Морфологія поверхні плівок досліджувалась на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope IIIa

Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній зоні зразків з використанням серійних кремнієвих зондів TESP із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (Veeco.JTC).

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 а, б; 2 а, б показано типове трьохвимірне та двохвимірне зображення поверхонь плівок GaSe товщиною 15 нм та 60 нм на підкладках з монокристалічного кремнію n-Si (100) та n-Si (111).



**Рис. 1.** Трьохвимірне зображення та двохвимірне зображення поверхні плівки GaSe на n-Si(100) отримане за допомогою мікроскопії атомних сил: а) товщиною 15 нм; б) товщиною 60 нм;

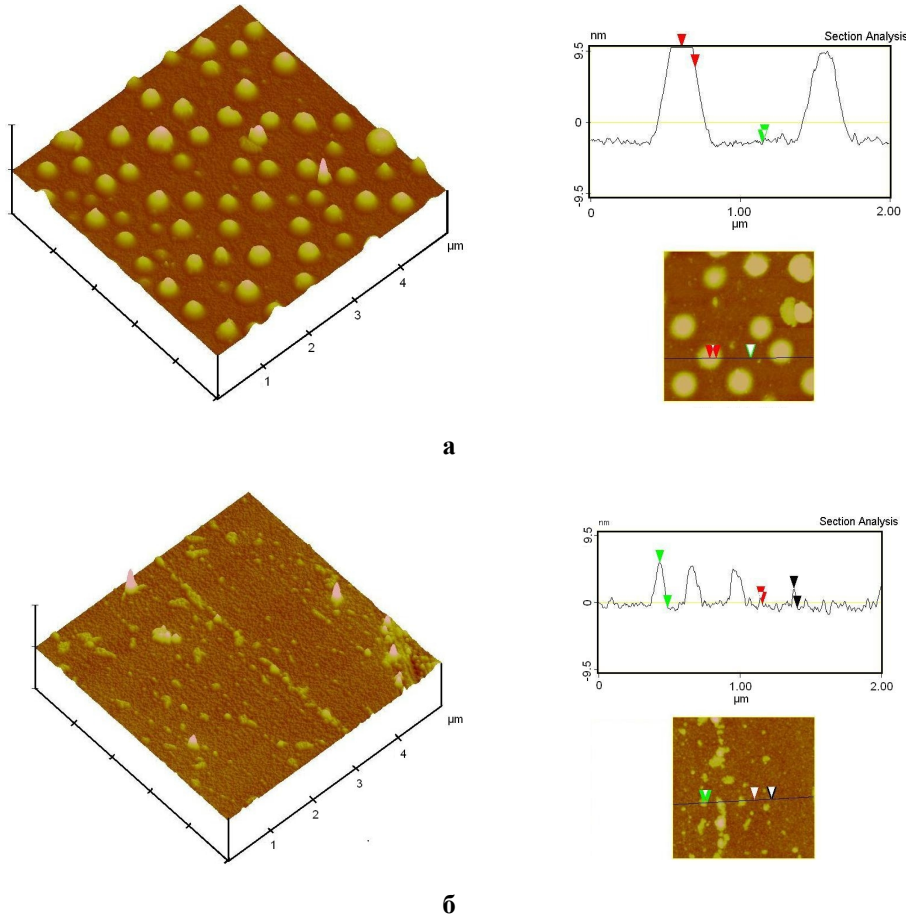
Плівки, товщини яких за технологічними розрахунками складають 15 нм, для обох випадків орієнтації підкладки, не суцільні. Середній діаметр основ острівців складає 300 нм, висота — 20 нм. Густина острівців на поверхні n-Si(100) порядку 55 на 25 мкм<sup>2</sup>, а на поверхні n-Si(111) — 65 на 25 мкм<sup>2</sup>. Крім того, у випадку n-Si(111) спостерігається деяка впорядкованість острівців на поверхні по одному

напрямку. При товщині 30 нм — плівки стають суцільними. Їх поверхні сформовані однорідними щільноупакованими зернами діаметром 15-20 нм. При товщинах 60 нм характер поверхонь не змінюється, тільки діаметр зерен збільшується до 30-40 нм.

Слід зауважити, що поверхня товстих плівок не є в загальному однорідна. Спостерігаються різні

макрівключення, різних розмірів і хаотично розміщених. Із морфологічних досліджень плівок GaSe/n-Si (100) та GaSe/n-Si (111) можна зробити

висновок: формування плівок і їх ріст відбувається по механізму Фолмера–Вебера.



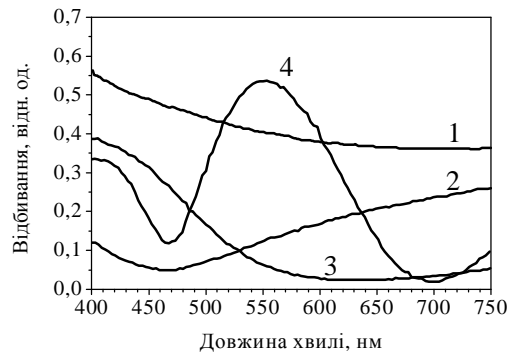
**Рис. 2.** Трьохвимірне зображення та двохвимірне зображення поверхні плівки GaSe на n-Si(111) отримане за допомогою мікроскопії атомних сил:  
а) товщиною 15 нм; б) товщиною 60 нм

Еліпсометричні методи дослідження дозволяють одержати інформацію про тонкі плівки на поверхні підкладки. Даний метод не впливає на поверхню плівки і дуже чутливий до слабких ефектів на границі поділу зовнішнє середовище–плівка та плівка–підкладка [5]. Еліпсометричні параметри визначались на довжині хвилі  $\lambda=632,8$  нм при куті падіння світла  $70^\circ$ . В даному методі використовується зміна поляризації, яка має місце, коли промінь поляризованого світла відбивається від границі поділу або поверхневого шару об'єктів, що досліджуються. За даними еліпсометричних досліджень показник заломлення плівок складає приблизно 2,4. Дисперсійна залежність  $n(\lambda)$  описується за допомогою полінома [6]:

$$n = \frac{A}{I^6} + \frac{B}{I^4} + \frac{C}{I^2} + D,$$

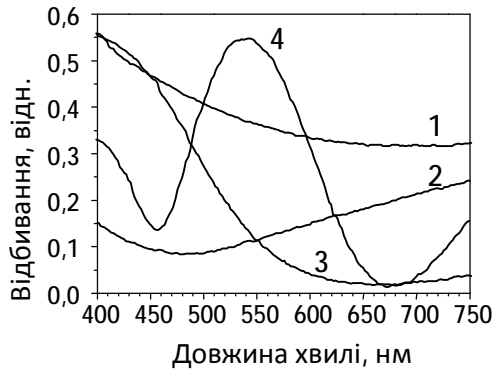
де  $\lambda$  виражено в мкм. Використавши дані [6] для  $\epsilon$ -GaSe отримуємо для довжини хвилі 632,8 нм значення показника заломлення даного матеріалу, що дорівнює 2,91. Менші значення показника заломлення тонких плівок можуть бути пояснені як анізотропними властивостями даного матеріалу, що

особливо актуально для надтонких плівок, так і можливими квантово-розмірними ефектами в цих плівках.



**Рис. 3.** Спектри відбивання плівок GaSe/n-Si(100): крива 2 –  $d = 15$  нм; крива 3 –  $d = 30$  нм; крива 4 –  $d = 60$  нм та підкладки n-Si(100) – крива 1.

На рис. 3, 4 показано спектри відбивання тонких плівок GaSe товщиною 15 нм (криві 2), 30 нм



**Рис. 4.** Спектри відбивання плівок GaSe/n-Si(111): крива 2 –  $d = 15$  нм; крива 3 –  $d = 30$  нм; крива 4 –  $d = 60$  нм та підкладки n-Si(100) – крива 1.

(криві 3), 60 нм (криві 4) на n-Si(100) та n-Si(111) і підкладок (криві 1).

Такий хід кривих відбивання для тонких плівок GaSe може бути пояснено впливом поверхонь підкладок на оптичні властивості, наявністю внутрішніх механічних напруг, обумовлених невідповідністю параметрів кристалічних ґраток плівок (для гексагональної структури GaSe  $a=3,755$ ;  $c=15,94$  Å [2]) та підкладки ( $a=5,43$  Å) [5], можливими квантовими ефектами в приповерхневій області тонких плівок (довжина хвилі де Бройля

$$l_{d-B} = \frac{2p}{\sqrt{\frac{2m_e^* kT}{\hbar^2}}}, \text{ де } m_e^* = 0,51 \cdot m_0 \text{ [2] стає вже}$$

співмірною з товщиною приповерхневого шару плівки, в якому формується сигнал відбивання). Для плівки GaSe товщиною 60 нм на n-Si(100) та n-Si(111) максимума смуги відбивання розміщені на довжинах хвиль, що відповідають енергіям 2,24 eV ( $\sim 553$  нм) і 2,29 eV ( $\sim 542$  нм) відповідно. Як відомо [7], монокристалічний кремній орієнтації n-Si(100) і n-Si(111) відрізняється площею елементарних комірок, числом атомів на площу елементарної комірки, числом вільних зв'язків на площу елементарної комірки, поверхневою густиною атомів, поверхневою густиною вільних зв'язків. В структурах з орієнтацією підкладки (100) густина поверхневих станів виявляється приблизно на порядок менша, ніж в структурах з орієнтацією (111). Цей факт корелює з числом вільних зв'язків на відповідних атомних площинах кремнію. Поверхня (111) характеризується більшим числом вільних зв'язків на квадратний сантиметр, ніж поверхня (100). Крім того, швидкість окислення поверхні (100) також буде меншою. Густина станів також залежить від орієнтації (оскільки при меншій швидкості окислення в окислі SiO<sub>2</sub> виникає менше надлишкових атомів кремнію, а за поверхневі стани відповідають саме надлишкові атоми кремнію в окислі). Враховуючи вищесказане, в залежності від орієнтації поверхні n-Si по різному будуть формуватись плівки, а отже будуть відрізнятись оптичні властивості даних плівок. Звідси випливає висновок, що різниця

результатів в кількісному відношенні повинна бути (вплив орієнтації поверхні n-Si та вплив якості обробки підкладок на оптичні властивості тонких плівок). Вплив орієнтації підкладок виявився в густині острівців, на поверхнях n-Si(100) та n-Si(111), що корелює з даними по поверхневій густині атомів для орієнтацій кремнію (100) та (111). Згідно [7] для Si(100) поверхнева густина атомів рівна  $6,8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, а для Si(111) —  $7,85 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Але різницю в розміщенні максимумів смуг відбивання в порівнянні з монокристалами можна пояснити також внутрішніми механічними напруженнями в плівках, оскільки оптична ширина забороненої зони для GaSe дорівнює 2,00 eV (620 нм) [2] та можливими квантово-розмірними ефектами в тонких плівках, а саме зміщення максимуму піка відбивання в короткохвильову область спектра (діелектрична проникність зовнішнього середовища, плівок та підкладок різна, що приводить до квантування вільних носіїв заряду в приповерхневій області тонких плівок). Згідно результатів еліпсометричних досліджень, товщини плівок, які за технологічними розрахунками складають 60 нм дорівнюють 87,3 нм на орієнтації n-Si(100) та 81,95 нм на n-Si(111). Обмеження на концентрацію вільних носіїв заряду, обмеження на температуру та рухливість виконуються, тому у нашому випадку може спостерігатись розмірне квантування. Виходячи з принципу невизначностей Гейзенберга для енергії  $E$  та часу  $t$  ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ), релаксаційні ефекти у відбиванні світла кристалом, описують параметром уширення  $\Delta E = \frac{\hbar}{t}$ , де  $\tau$  — час

енергетичної релаксації носіїв заряду. Звідси можна записати наступне співвідношення  $\Delta E = \frac{e\hbar}{m_e^* m_e}$ ,

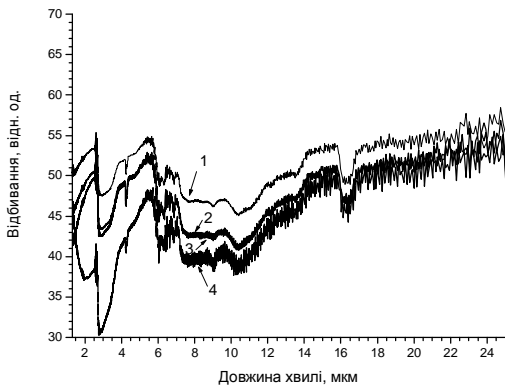
оскільки  $m_e = \frac{e\langle t \rangle}{m_e^*}$ . Величина  $\Delta E = \frac{e\hbar}{m_e^* m_e}$  (де

$\mu_e = 250$  см<sup>2</sup>/В — рухливість електронів [2]) дорівнює 9,08 меВ. Таким чином зміщення піків відбивання в плівках GaSe на величину 0,24 eV та 0,29 eV для орієнтацій n-Si(100) та n-Si(111) відповідно можна пояснити квантуванням вільних носіїв заряду в приповерхневій області плівок, а незначні відмінності в результатах для орієнтацій n-Si пояснюються впливом обробок поверхонь підкладок n-Si.

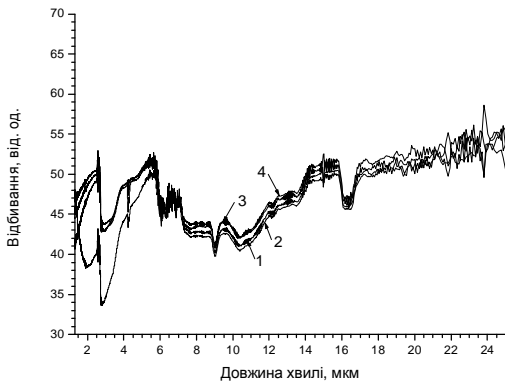
Але з розгляду не слід виключати внутрішні механічні напруження в плівках. Внутрішні механічні напруження в плівках відповідають внутрішнім механічним напруженням стиску приповерхневого шару плівки. Слід відмітити, що максимум смуги відбивання для плівок товщиною 60 нм відповідає непрямою оптичним переходам (оптична ширина забороненої зони E<sub>0</sub> плівки GaSe) [1], підсилені екситонною взаємодією, яка виникає внаслідок відбивання світла від тильної сторони плівки, тобто від тієї сторони, яка знаходиться на інтерфейсі плівка–підкладка [8]. Для плівок товщиною 15 та 30 нм в діапазоні 400 – 750 нм не

зафіксовано максимумів екситонних смуг відбивання. Це може вказувати на ще більші механічні напруження в цих плівках. Аналізуючи вищесказане можна зробити висновок, що відмінності в спектрах відбивання плівок GaSe/n-Si(100) і GaSe/n-Si(111) пояснюються двома факторами, а саме впливом орієнтації поверхні n-Si та впливом якості обробок поверхонь n-Si на спектри відбивання тонких плівок.

На рис. 5, 6 показано спектри відбивання плівок GaSe тих же товщин вирощених на підкладках n-Si з орієнтацією (100) та (111) відповідно в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль. Дослідження показали, що відбивання плівок майже



**Рис. 5.** Спектри відбивання плівок GaSe/n-Si(100): крива 2 –  $d = 15$  нм; крива 3 –  $d = 30$  нм; крива 4 –  $d = 60$  нм та підкладки n-Si(100) – крива 1.



**Рис. 6.** Спектри відбивання плівок GaSe/n-Si(111): крива 2 –  $d = 15$  нм; крива 3 –  $d = 30$  нм; крива 4 –  $d = 60$  нм та підкладки n-Si(100) – крива 1.

повторюють спектр відбивання підкладки. Однак інтенсивність відбитого світла плівок GaSe/n-Si (100) зменшується (на 5 – 8 %) тим більше, чим товстіша плівка. Для плівок GaSe/n-Si (111) інтенсивність відбитого світла менша, ніж у підкладки тільки до 6 мкм, а далі зростає на 1-2 % тим більше чим товстіша плівка. Такі відмінності можуть бути пояснені впливом підкладок в процесі росту на

структуру тонких плівок GaSe [4].

## Висновки

Таким чином, проведені морфологічні та оптичні дослідження (еліпсоμεрія, спектри відбивання в діапазоні 400-750 нм та спектри відбивання в діапазоні 1,4-25 мкм) тонких плівок GaSe товщиною 15–60 нм на підкладках із монокристалічного кремнію n-Si(100) та n-Si(111) вирощених методом термічного напilenня показали:

1) зміну їх фізичних параметрів та наближення кристалічної і енергетичної зонної структури тонких плівок до монокристалів; 2) для плівок товщиною 60 нм максимуми смуг відбивання пояснено непрямыми оптичними переходами (оптична ширина забороненої зони  $E_0$  плівки GaSe) підсиленими екситонною взаємодією, яка виникає внаслідок відбивання світла від тильної сторони плівки, тобто від тієї сторони, яка знаходиться на інтерфейсі плівка–підкладка; 3) зміщення максимумів смуг відбивання для плівок GaSe товщиною 60 нм в порівнянні з монокристалами на величини  $\Delta E = 0,24$  eV (для GaSe/n-Si(100)) та  $\Delta E = 0,29$  eV (для GaSe/n-Si(111) відповідно) пояснено квантово-розмірними ефектами в тонких плівках і внутрішніми механічними напруженнями в плівках, які відповідають внутрішнім механічним напруженням стиску приповерхневого шару плівок; 4) в оптичних дослідженнях виявлено прояв квантових ефектів в приповерхневій області тонких плівок, а саме квантування вільних носіїв заряду у приповерхневій області тонких плівок.

5) показано, що на початковому етапі росту має місце острівковий (трьохмірний) ріст плівок GaSe на підкладках n-Si (100) та n-Si(111) (густина острівців на поверхні плівки товщиною 15 нм дорівнює 55 на площі  $25 \text{ мкм}^2$  для орієнтації n-Si(100) та 65 на  $25 \text{ мкм}^2$  для орієнтації n-Si(111)); 6) при збільшенні товщини відбувається структурна релаксація пружних напруг і спостерігається пошаровий ріст плівок GaSe (при товщині 30 нм — плівка стає суцільною).

**Киселюк М.П.** – аспірант;

**Власенко О.І.** – завідувач відділом, професор, доктор фізико-математичних наук;

**Генцарь П.О.** – докторант, кандидат фізико-математичних наук;

**Вуйчик М.В.** – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

**Заяць М.С.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

**Кругленко І.В.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

**Литвин О.С.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

**Криськов Ц.А.** – завідувач кафедри фізики, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка. Киев. 302 с. (1980).
- [2] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*. Издательство Наука. М. 340 с. (1979).
- [3] Y. Oyama, T. Tanabe, F. Sato, A. Kenmochi, J. Nishizawa, T. Sasaki, K. Suto. Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation // *J. Cryst.Grow.*, **310**, pp. 1923-1928 (2008).
- [4] H.F. Jurca, I. Mazzaro, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, M. Eddrief, V.H. Etgens. Highly oriented star-like patterns observed on GaSe epilayers grown on Si(111) // *Thin Solid Films*, **515**, pp. 1470-1474 (2006).
- [5] Ю П., Кардона М. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, Москва. 560 с. (2002).
- [6] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*. Наукова думка, Киев. 608 с. (19870).
- [7] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. Том 1. Мир. 456 с. (1984).
- [8] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, О.В. Стронський. Оптичні та фізичні явища в приповерхневому шарі  $\alpha$ -Zn P<sub>2</sub> // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(1), сс. 48-52 (2007).

М.Р. Kysselyuk<sup>1</sup>, О.І. Vlasenko<sup>1</sup>, Р.О. Gentsar<sup>1</sup>, М.В. Vuychik<sup>1</sup>, М.С. Zayats<sup>1</sup>,  
I.V. Kruglenko<sup>1</sup>, О.С. Litvin<sup>1</sup>, Ts.A. Kryskov<sup>2</sup>

### Reflection GaSe/n-Si (100) and GaSe/n-Si (111) Thin Films

<sup>1</sup>*V. Lashkaryev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine  
03028, Kyiv, pr. Nauky, 41, [gentsar@isp.kiev.ua](mailto:gentsar@isp.kiev.ua)*

<sup>2</sup>*Kamyanets-Podolsky National University, Physical Department  
2300, Kamyanets-Podolsk, str. I. Ogienko, 61*

In the work are investigated GaSe thin films with thickness of 15-60 nm grown on n-Si (100) and n-Si (111) single crystals substrates by method of thermal deposition having used the atomic force microscopy and optical methods (ellipsometry, reflection spectra in the visible range 400-750 nm and in the infrared range 1.4-25  $\mu$ m). It is shown the change of physical parameters of thin films and approach crystal structure and energy band structure of thin films to GaSe single crystal. For films in the thickness of 60 nm the maximum of a band of reflection by indirect optical transitions strengthened an exciton interaction is explained. In the optical researches an appearance of quantum effects in a near-surface region of thin films is observed. It is shown that at the initial stage of growth occurs the islands (three-dimensional) growth of GaSe films on n-Si (100) and n-Si (111) substrates.