

Оптические свойства тонких пленок GaSe/*n*-Si(111)

© М.П. Киселюк, А.И. Власенко, П.А. Генцарь[¶], Н.В. Вуйчик, Н.С. Заяц,
И.В. Кругленко, О.С. Литвин, Ц.А. Криськов*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Каменец-Подольский национальный университет,
32300 Каменец-Подольский, Украина

(Получена 30 июля 2009 г. Принята к печати 17 февраля 2010 г.)

Проведены морфологические и оптические (эллипсометрия, спектры отражения в диапазоне 400–750 нм и спектры отражения в диапазоне 1.4–25 мкм) исследования тонких пленок GaSe толщиной 15–60 нм, полученных методом термического напыления на подложках из монокристаллического кремния *n*-Si(111). Установлено, что на начальном этапе роста имеет место островковый (трехмерный) рост GaSe на подложках *n*-Si(111). Показано изменение физических параметров пленок по мере увеличения толщины и приближение с точки зрения кристаллической и энергетической зонной структуры тонких пленок к монокристаллам. Для пленок толщиной 60 нм максимум полосы отражения объяснен непрямыми оптическими переходами, усиленными экситонным взаимодействием. В результатах оптических исследований предполагается проявление квантовых эффектов в приповерхностной области тонких пленок.

1. Введение

Материалы $A^{III}B^{VI}$ являются типичными представителями слоистых полупроводниковых кристаллов, которые легко скальваются по плоскостям спайности перпендикулярно оптической оси *c*, образуя тонкие плоскопараллельные кристаллы толщиной до $\gtrsim 10^{-7}$ м (100 нм) [1]. В плоскости слоя химические связи являются ковалентными, а межплоскостные связи — слабые и по прочности приближаются к ван-дер-ваальсовым. Существование слабой связи между слоями и отсутствие оборванных связей практически исключают возможность образования поверхностных уровней, концентрация которых оказывается на 2 порядка меньше, чем в обычных полупроводниках, что делает возможным простым скальвированием слоев изготовление оптически однородных образцов толщиной до ~ 1 мкм с естественной зеркальной поверхностью. Данные материалы характеризуются большой нелинейной восприимчивостью, наличием экситонного поглощения с большой энергией связи (~ 20 мэВ) и большим разнообразием механизмов нелинейности показателя преломления и коэффициента поглощения. Благодаря сравнительно малому коэффициенту поглощения ($\alpha \sim 10^3$ см $^{-1}$) возможно глубокое проникновение падающего излучения в образец. Изложенные выше факты позволяют использовать эти материалы для изготовления детекторов оптического излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, в квантовой электронике, для создания высокоэффективных фотовольтаических преобразователей, газовых сенсоров и термоэлектрических преобразователей, эффективных источников терагерцевого лазерного излучения, которое занимает промежуточное положение между диапазонами радиоволн и световых волн далекой инфракрасной области (100 ГГц–10 ТГц). Вместе с тем

очень важной является проблема получения высококачественных тонких пленок $A^{III}B^{VI}$, по физическим параметрам и характеристикам аналогичных монокристаллам [2–4]. В связи с интенсивным развитием нанопластики и нанoeлектроники изучение тонких пленок оказывается актуальным. В данной работе представлены результаты морфологического исследования поверхности и исследования оптическими методиками физических свойств тонких пленок GaSe — одного из материалов $A^{III}B^{VI}$, полученных методом термического напыления. Оптическая ширина запрещенной зоны GaSe равна 2.0 эВ [2].

2. Методика эксперимента

Пленки GaSe/*n*-Si(111) на подложках из монокристаллического кремния *n*-Si(111) с удельным сопротивлением 4.5 Ом · см были получены методом термического напыления в вакуумной установке ВУП-5М. Толщина выращенных пленок задавалась количеством свежеприготовленного синтезированного порошка и составляла по технологическим расчетам 15, 30 и 60 нм.

В данной работе исследована морфология поверхности, спектры отражения в видимом диапазоне 400–750 нм (дифракционный решеточный монохроматор МДР-23) и в инфракрасном диапазоне 1.4–25 мкм (инфракрасный фурье-спектрометр Spectrum BXII), проведено эллипсометрическое исследование тонких пленок GaSe на *n*-Si с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М на длине волны 632.8 нм при угле падения света 70°. Все оптические измерения проводились при комнатной температуре.

Морфологические исследования поверхности пленок проводились на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режиме периодического контакта. Измерения

[¶] E-mail: gentsar@isp.kiev.ua

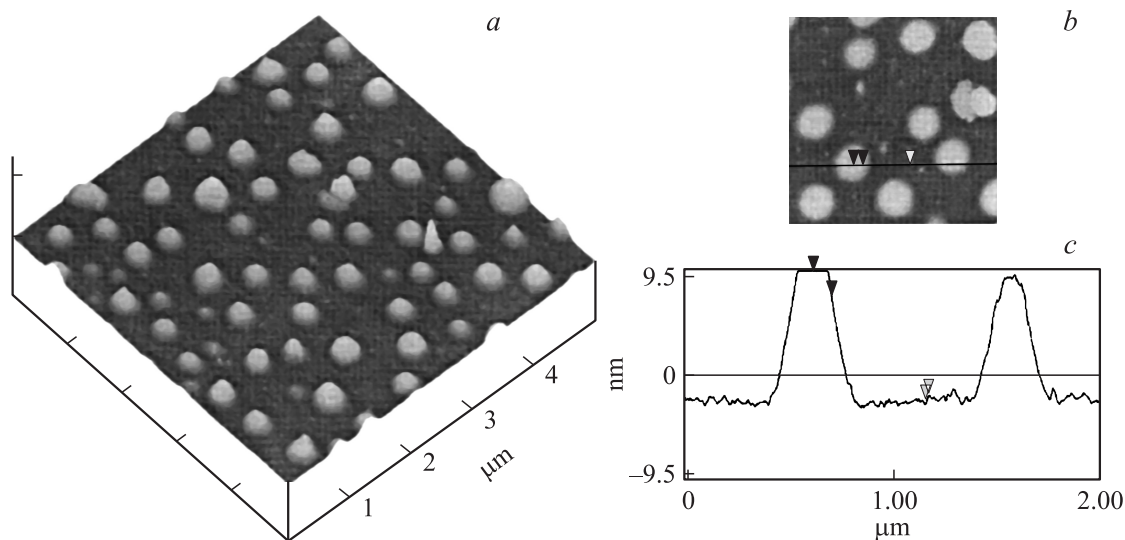


Рис. 1. Трехмерное изображение (а), двумерное изображение (b) и рельеф поверхности (с) пленки GaSe толщиной 15 нм, полученные методом микроскопии атомных сил.

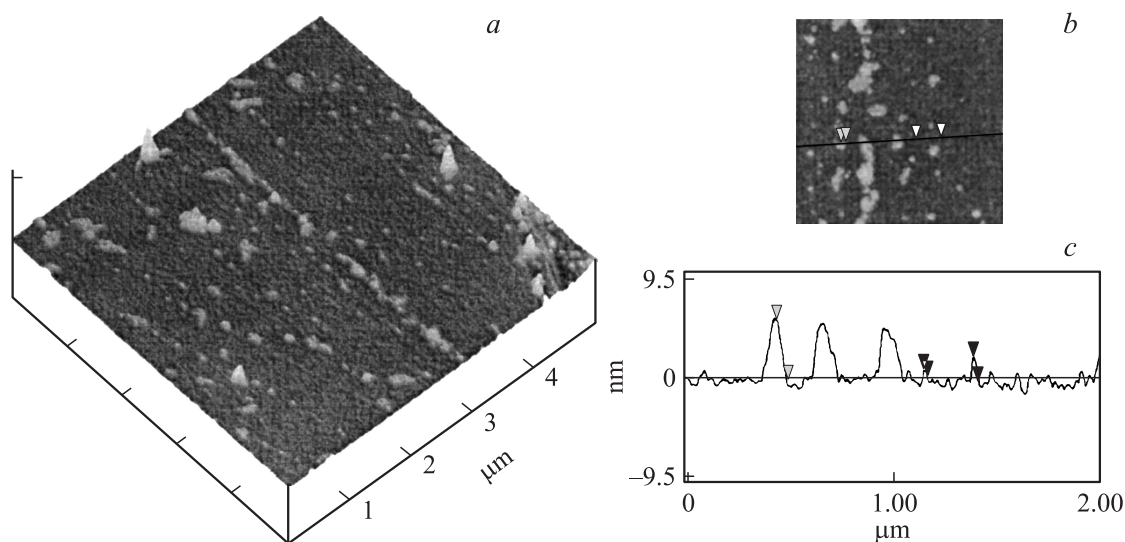


Рис. 2. Трехмерное изображение (а), двумерное изображение (b) и рельеф поверхности (с) пленки GaSe толщиной 60 нм, полученные методом микроскопии атомных сил.

проведены в центральной зоне образцов с использованием серийных кремниевых зондов TESP с номинальным радиусом округления острия до 10 нм (Veeco JTC).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1,2 приведены типичные трехмерные и двумерные изображения поверхности пленок GaSe.

Пленка, толщина которой по технологическим расчетам равна 15 нм, оказалась несплошной. Средний диаметр оснований островков составляет 300 нм, высота 20 нм. Плотность островков на поверхности пленки — 65 на 25 мкм². Кроме того, наблюдается некоторая упорядоченность островков на поверхности по одному

направлению. При толщине 30 нм пленка становится сплошной. Поверхность сформирована однородными плотно упакованными зернами диаметром 15–20 нм. При толщине 60 нм характер поверхности не изменился, только диаметр зерен увеличился до 30–40 нм. Нужно отметить, что поверхность толстых пленок в целом не является однородной. Наблюдаются макровключения разных размеров, хаотически распределенные. Морфологические исследования показали, что рост тонких пленок GaSe и их формирование на подложках из монокристаллического кремни *n*-Si(111) происходят по механизму Фолмера–Вебера.

Эллипсометрические методы исследования позволяют получить информацию о тонких пленках на поверхности подложки. Данный метод не влияет на поверхность плен-

ки и очень чувствителен к слабым эффектам на границах раздела внешняя среда–пленка и пленка–подложка [5]. Эллипсометрические параметры определялись на длине волны $\lambda = 632.8$ нм при угле падения света 70° . В данном методе используется изменение поляризации при отражении поляризованного света от границы раздела или поверхностного слоя исследуемого объекта. По данным эллипсометрических исследований, показатель преломления пленок GaSe составляет ~ 2.4 . Дисперсионная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ может быть представлена полиномом [6]

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

Используя данные [6] для ϵ -GaSe, получаем для длины волны 632.8 нм значение показателя преломления $n = 2.91$. Меньшие экспериментальные значения показателя преломления тонких пленок могут быть объяснены как анизотропными свойствами данного материала, что особенно актуально для сверхтонких пленок, так и возможными квантово-размерными эффектами в этих пленках.

На рис. 3 показаны спектры отражения пленок GaSe толщиной 15, 30, 60 нм (кривые 2–4 соответственно) и подложки n -Si(111) (кривая 1). Такой ход кривых отражения для тонких пленок GaSe может быть объяснен влиянием поверхности подложки на оптические свойства, наличием внутренних механических напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также возможными квантовыми эффектами в приповерхностной области тонкой пленки (поскольку длина волны де Бройля $\lambda_{d-B} = \frac{2\pi}{\sqrt{2m^*kT/\hbar^2}}$, где эффективная масса электрона $m^* = 0.5m_0$ [2], имеет величину ~ 10 нм). Для пленки GaSe толщиной 60 нм на n -Si(111) максимум отражения расположен на длине волны $\lambda = 542$ нм, которая отвечает энергии 2.29 эВ (рис. 3). Различие в расположении максимумов полос отражения в сравнении с монокристаллами, а именно смещение пика отражения в тонкой пленке в коротковолновую область спектра, с нашей точки зрения, объясняется квантово-размерными эффектами (разность в значениях диэлектрической проницаемости пленки и подложки приводит к квантованию носителей заряда в приповерхностной части тонкой пленки) и (или) внутренними механическими напряжениями, возможными в тонких пленках (оптическая ширина запрещенной зоны GaSe равняется 2.00 эВ (620 нм) [2]). Внутренние механические напряжения в пленках отвечают напряжениям сжатия приповерхностного слоя пленки. Нужно отметить, что максимум полосы отражения для пленки толщиной 60 нм отвечает непрямым оптическим переходам (оптической ширине запрещенной зоны E_0 пленки GaSe) [1], усиленным экситонным взаимодействием, которое возникает вследствие отражения света от тыльной стороны пленки, т.е. от границы пленка–подложка [7]. Для пленок

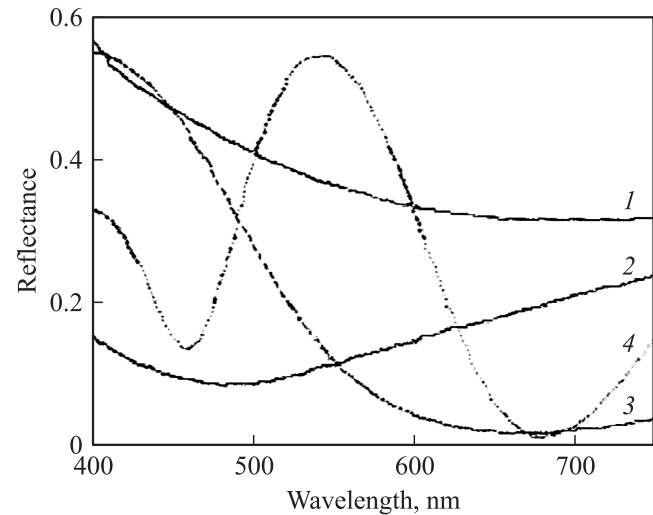


Рис. 3. Спектры отражения в видимом диапазоне подложки n -Si(111) (1) и пленок GaSe толщиной 15 (2), 30 (3), 60 нм (4).

толщиной 15 и 30 нм в диапазоне 400–750 нм не зафиксированы максимумы экситонных полос. Это может указывать на еще большие механические напряжения в этих пленках.

Измерения отражения в инфракрасном диапазоне длин волн пленок GaSe тех же толщин, полученных на подложках n -Si с ориентацией (111), показали, что спектры отражения пленок почти повторяют спектр отражения подложки. Отражение света от пленок GaSe меньше, чем от подложки, только до 6 мкм, а дальше превышает на 1–2%, причем тем больше, чем толще пленка. Такие отличия могут быть объяснены влиянием подложки в процессе роста на структуру тонких пленок GaSe [4].

Аналогичные исследования проведены также для пленок GaSe тех же толщин на подложках n -Si(100) с удельным сопротивлением 5 Ом·см. Различие в результатах, как и ожидалось, в количественном отношении имеется (оно обусловлено влиянием ориентации поверхности n -Si на оптические свойства тонких пленок и влиянием качества обработки поверхности подложек), но незначительное. Основной вывод, что количество островков в пленке толщиной 15 нм составляет 55 на 25 мкм², совместно с приведенными выше данными для GaSe/ n -Si(111) коррелирует с оценкой поверхностной плотности атомов для ориентации кремния (100) и (111): согласно [8], для Si(100) поверхностная плотность атомов равна $6.8 \cdot 10^{14}$ см⁻², а для Si(111) — $7.85 \cdot 10^{14}$ см⁻².

4. Заключение

Таким образом, проведенные морфологические и оптические исследования (эллипсометрия, спектры отражения в диапазоне 400–750 нм и спектры отраже-

ния в диапазоне 1.4–25 мкм) пленок GaSe толщиной 15–60 нм на подложках из монокристаллического кремния *n*-Si(111), полученных методом термического напыления, показали: 1) на начальном этапе рост пленок GaSe на подложках *n*-Si(111) имеет островковый (трехмерный) характер (плотность островков на поверхности пленки толщиной 15 нм равняется 65 на площади 25 мкм²); 2) при увеличении толщины происходит структурная релаксация упругих напряжений и наблюдается послойный рост пленок GaSe (при толщине 30 нм пленка становится сплошной); 3) наблюдается изменение физических параметров по мере увеличения толщины и приближение тонких пленок к монокристаллам с точки зрения кристаллической и энергетической зонной структуры; 4) для пленок толщиной 60 нм максимум полосы отражения объяснен непрямыми оптическими переходами (оптическая ширина запрещенной зоны E_0 пленки GaSe), усиленными экситонным взаимодействием, которое возникает вследствие отражения света от тыльной стороны пленки, т.е. от границы пленка–подложка; 5) смещение максимумов полос поглощения пленок толщиной 60 нм в сравнении с монокристаллами на величину 0.29 эВ объяснено внутренними механическими напряжениями, которые отвечают напряжениям сжатия приповерхностного слоя пленки, и возможными квантово-размерными эффектами в тонких пленках; 6) в результатах оптических исследований предполагается проявление размерных эффектов квантово-механической природы.

Список литературы

- [1] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках* (Киев, Научная мысль, 1980).
- [2] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (М., Наука, 1979).
- [3] Y. Oyama, T. Tanabe, F. Sato, A. Kenmochi, J. Nishizawa, T. Sasaki, K. Suto. *J. Cryst. Growth*, **310**, 1923 (2008).
- [4] H.F. Jurca, I. Mazza, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, M. Eddrief, V.H. Etgens. *Thin. Sol. Films*, **515**, 1470 (2006).
- [5] П. Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
- [6] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев, Научная мысль, 1987).
- [7] П.А. Генцарь, А.И. Власенко, А.В. Стронский. *Физика и химия твердого тела*, **8** (1), 48 (2007).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of thin films GaSe/n-Si(111)

M.P. Kysselyuk, O.I. Vlasenko, P.O. Gentsar,
M.V. Vuychik, M.S. Zayats, I.V. Kruglenko,
O.S. Litvin, Ts.A. Kryskov*

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

* Kamenets-Podolsky National University
(Physical Department),
32300 Kamenets-Podolsky, Ukraine

Abstract GaSe thin films with thicknesses of 15–60 nm, grown on *n*-Si(111) single crystal substrates by the method of thermal deposition are investigated using the atomic force microscopy and the optical methods (ellipsometry, reflection spectra in the visible range 400–750 nm and in the infrared range 1.4–25 μm). It is determined that at the initial stage of film formation GaSe island (three-dimensional) growth on a *n*-Si(111) substrate occurs. It is shown the change of physical parameters of the thin films with thickness increase and approach of the thin films to GaSe single crystal as to the crystal structure and the energy band structure. For films 60 nm thick the maximum of the reflectance band is explained by indirect optical transitions strengthened by exciton interaction. In the optical research results an appearance of quantum effects in the near-surface region of the thin films is assumed.