

П.О. Генцарь¹, О.І. Власенко¹, М.В. Вуйчик¹, М.С. Заяць¹,
М.П. Киселюк¹, Ц.А. Криськов², І.В. Кругленко¹, К.В. Свеженцова¹

Морфологічні та оптичні дослідження тонких плівок InSe/n-Si

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лаукаряова НАН України
03028, м. Київ, проспект Науки, 41, rastneg@isp.kiev.ua

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

В даній роботі представлені результати досліджень впливу кристалографічної орієнтації поверхні підкладки на морфологічні та оптичні властивості тонких плівок InSe. Плівки товщиною 15 та 45 нм були вирощені методом газофазної епітаксії на поверхні монокристалічного кремнію з кристалографічними орієнтаціями {100} та {111}. Методом атомно-силової мікроскопії встановлено, що вирощені плівки характеризуються неупорядкованою зернистою структурою, розмір зерна яких збільшується при збільшенні товщини плівки. Оптичні дослідження показали, що при такій товщині плівок їх фізичні параметри є параметрами характерними для аморфних плівок.

Ключові слова. Шаруваті напівпровідники, атомно-силова мікроскопія, епітаксія, еліпсометрія, оптичне відбивання.

Стаття постуила до редакції 15.02.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Матеріали A^3B^6 , представником яких є InSe, типові представники шаруватих матеріалів, які можна використовувати 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 [1]. В плівках, товщина яких співмірна з довжиною хвилі де Бройля, спостерігаються квантово-механічні ефекти, вивчення яких є актуальним, поряд із вивченням фізичних механізмів і процесів формування тонких плівок.

Цікавою властивістю шаруватих халькогенідів, представниками яких є досліджені нами тонкі плівки InSe, є їх сильна дефектність, пов'язана як з наявністю власних структурних і неконтрольованих дефектів, так і обумовлена спеціальним легуванням. Дана обставина є дуже важливою з точки зору радіаційної стійкості кристалів A^3B^6 . Отже, структури A^3B^6 не повинні деградувати в результаті дії проникаючої радіації [2]. Характерною особливістю системи InSe/Si є велика невідповідність параметрів ґратки (постійна кристалічної ґратки кремнію 5,43 Å, а InSe – 4,002 Å або 4,05 Å залежно від політипу) [3], що робить неможливим отримання товстих бездислокаційних шарів.

Плівки InSe на підкладках із монокристалічного кремнію n-Si (111) з питомим опором 4,5 Ом·см та

монокристалічного кремнію n-Si (100) з питомим опором 5 Ом·см, були отримані методом термічного наплення. Товщина вирощених плівок складала 15 – 45 нм.

В даній роботі проведено морфологічні та оптичні (спектри відбивання в діапазоні 800 - 1100 нм та в діапазоні 1,4 -25 мкм, еліпсометрія) дослідження параметрів тонких плівок InSe. Спектри відбивання в діапазоні 800 - 1100 нм отримано за допомогою дифракційного ґраткового монохроматора МДР-23. А спектри відбивання в діапазоні 1,4 – 25 мкм досліджувались на інфрачервоному Фур'є спектрометрі Spectrum ВХП. Еліпсометричні дослідження проведено за допомогою еліпсометра ЛЭФ-3М на довжині хвилі 632,8 нм при куті падіння світла 70°.

Для дослідження морфології поверхні структур використовувався скануючий зондовий атомно-силовий мікроскоп «ФемтоСкан». Атомно-силова мікроскопія володіє рядом переваг. Серед них можливість дослідження не лише провідників, але і діелектричних матеріалів. Мікроскоп атомних сил слабо взаємодіє з поверхнею, особливо в коливальному режимі, тому його можна використовувати для вивчення зразків, що легко руйнуються. Як представник сімейства скануючих зондових мікроскопів він дозволяє досягти високої роздільної здатності. Використання кантилевирів, чутливих до різних взаємодій, дає можливість вивчати різні властивості поверхонь [4, 5].

Виміри проводилися в режимі контактного атомно-силового мікроскопа з використанням в якості зонда кремнієвих кантилевівів, гнучкої пластини із закріпленим на її кінці вістря. Залежно від методу вимірюється величина згину кантилевора або ж характеристики його коливань. За допомогою ланцюга зворотного зв'язку, що управляє п'єзокерамічними елементами або іншими системами точного позиювання, підтримується необхідне положення зонда щодо поверхні [6]. Номінальний радіус кривизни вістря зонда в наших вимірах був біля 25 нм.

На рис. 1 представлені зображення морфології поверхні структур InSe/Si з різною товщиною нанесених плівок. Так на рис. 1,а і рис. 1,б показані морфології поверхні структур, товщина плівок InSe яких задавалася, виходячи з технологічних режимів росту рівною 15 нм на підкладках кремнію з кристалографічною орієнтацією поверхні {100} та {111} відповідно. Як вказувалося вище, із-за властивості шаруватим халькогенідам сильної дефектності і великій невідповідності параметрів ґраток, ріст плівок відбувається по механізму Фолмера-Вебера [7] коли має місце острівковий (тримірний) ріст на відкритій поверхні підкладки.

Під мікрорельєфом поверхні плівки InSe спостерігається мікрорельєф поверхні підкладки, що свідчить про те, що плівка повторює топологію поверхні підкладки. Особливо це помітно на

зображенні плівки товщина якої дорівнює 15 нм, що була вирощена на поверхні з орієнтацією {100} (рис. 1,а). В той же час, плівка товщина якої дорівнює 15 нм вирощена на поверхні з орієнтацією {111} характеризується невпорядкованою зернистою структурою, параметри якої показані на рис. 1,б. Така поведінка може залежати від того, що монокристалічний кремній орієнтацій {100} та {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 [8]. В структурах з орієнтацією підкладки {100} густина поверхневих станів виявляється приблизно на порядок менше, ніж в структурах з орієнтацією {111}. Цей факт корелює з числом вільних зв'язків на відповідних атомних площинах кремнію. Поверхня з орієнтацією {111} характеризується більшим числом вільних зв'язків на квадратний сантиметр, ніж поверхня {100}. Крім того, швидкість окислення поверхні {100} також буде меншою. Потрібно також відзначити, що у випадку росту плівок InSe на поверхні з різною орієнтацією, в силу структури елементарної комірки кремнію знак деформацій в плівках протилежний. Так для плівки, вирощеної на поверхні з орієнтацією підкладки {100} мають місце деформації розтягу плівки, а для плівки вирощеної на поверхні з орієнтацією підкладки {111} – деформації стиску

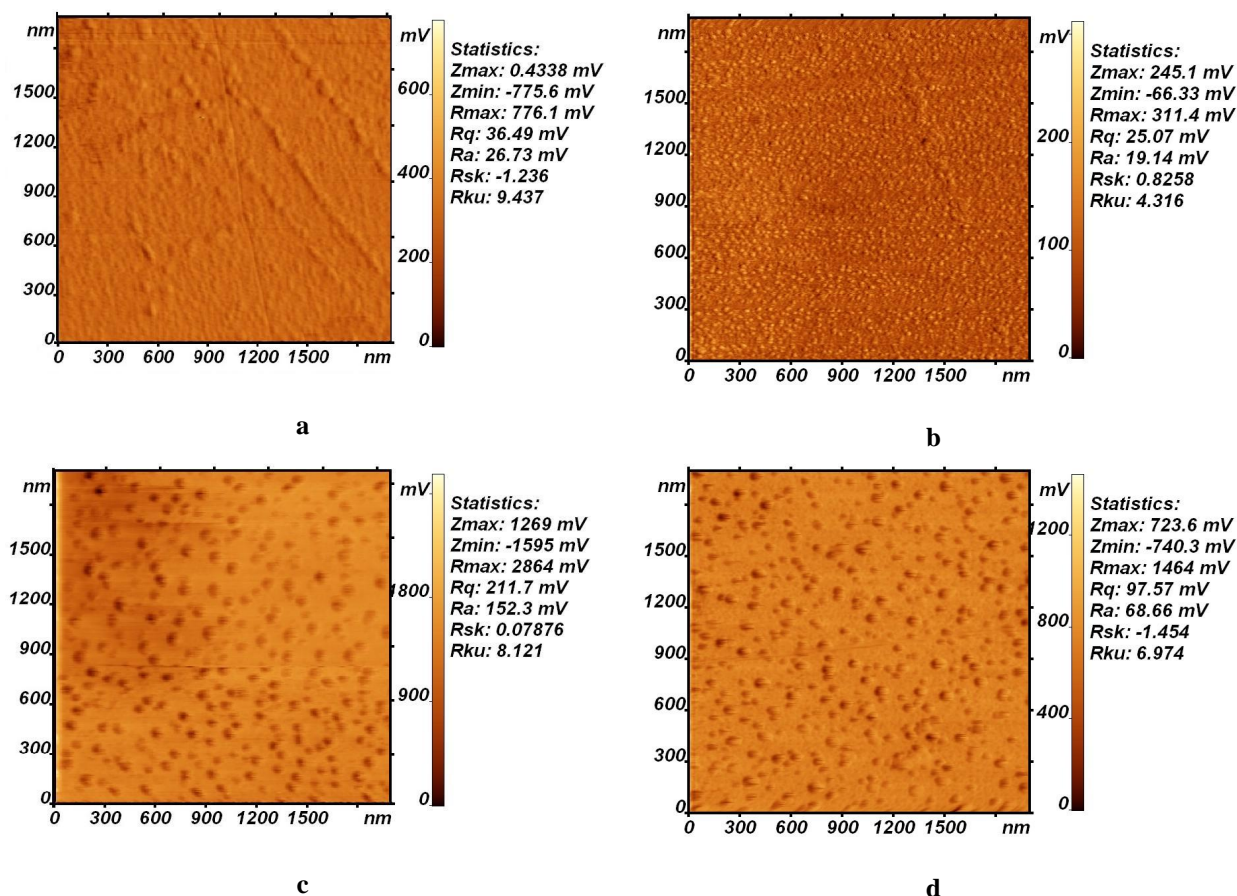


Рис. 1. Зображення морфології поверхні структур InSe/Si різної товщини (15 нм – а і б, та 45 нм – с і d) на орієнтації поверхні підкладки {100} (рис. а і с) та на орієнтації поверхні підкладки {111} (рис. б і d).

плівки.

При збільшенні товщини плівок до 45 нм, характер поверхні не змінюється, лише збільшується розмір зерна неупорядкованої зернистої поверхні плівок. Спостерігається значне збільшення значення середньої шорсткості поверхні і збільшення значення максимального відхилення висот (рис. 1, с та d).

Таким чином, проведені дослідження морфології поверхні тонких плівок InSe вирощених на монокристалах Si з орієнтацією поверхні {111} та {100} показали, що у зв'язку з дефектністю плівок, а також значній невідповідності параметрів ґратки плівки і підкладки, вирощені плівки характеризуються неупорядкованою зернистою структурою, розмір зерна яких збільшується при збільшенні товщини плівки.

На рис. 2 - рис. 3 показано спектри відбивання тонких плівок InSe товщиною 15 нм (криві 2), 45 нм (криві 3) і підкладок (криві 1) на n-Si {100} та на n-Si {111} відповідно. Такий хід кривих відбивання для тонких плівок InSe може бути пояснено впливом поверхонь підкладок на оптичні властивості, наявністю внутрішніх механічних напруг, обумовлених невідповідністю параметрів кристалічних ґраток плівок та підкладки, можливими розмірними ефектами квантово-механічної природи (оскільки довжина хвилі де Бройля

$$I_{d-B} = \frac{2p}{\sqrt{\frac{2m^* kT}{h^2}}}, \text{ де } m^* = 0,5m_0 \text{ [8],}$$

стає співмірною з приповерхневим шаром плівки, який відповідає за сигнал відбивання), близькістю ширин заборонених зон Si [7] та InSe [9].

Із спектрів відбивання визначено енергії ширин заборонених зон для плівок з товщинами 15 нм та 45 нм вирощених на підкладках з різною орієнтацією (значення енергій подано в таблиці). Отримані значення енергій виявилися меншими в порівнянні з енергією ширини забороненої зони монокристалічного InSe [9], однак ці значення з певною точністю співпали із значеннями енергій забороненої зони аморфного InSe, отриманими в [10].

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

Таблиця

Результати еліпсометричних досліджень плівок InSe (n – показник заломлення, d – товщина плівки, E_g – оптична ширина забороненої зони)

Номер зразка	n	d , нм	E_g , eB
InSe/Si{100}_2	2,636	16,684	1,225
InSe/Si{100}_3	2,381	45,917	1,204
InSe/Si{111}_2	2,659	16,359	1,230
InSe/Si{111}_3	2,38	45,07	1,215

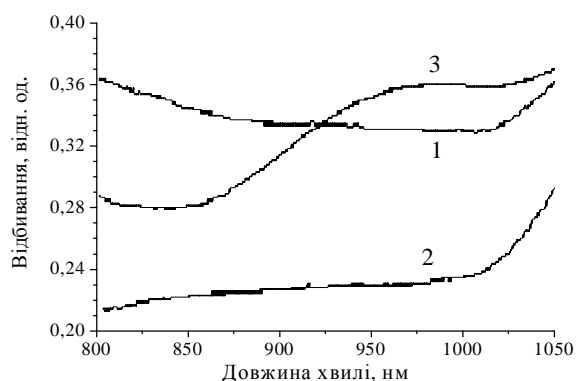


Рис. 2. Спектри відбивання плівок InSe/n-Si{100}: крива 2 – $d = 15$ нм; крива 3 – $d = 45$ нм та підкладки n-Si{100} — крива 1.

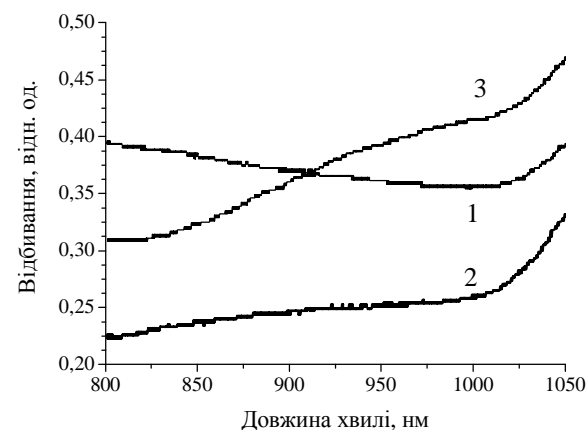


Рис. 3. Спектри відбивання плівок InSe/n-Si{111}: крива 2 – $d = 15$ нм; крива 3 – $d = 45$ нм та підкладки n-Si{111} - крива 1.

поділу зовнішнє середовище–плівка та плівка–підкладка [7]. Еліпсометричні параметри визначались на довжині хвилі $\lambda = 632,8$ нм при куті падіння світла 70° . В даному методі використовується зміна поляризації, яка має місце, коли промінь поляризованого світла відбивається від границі поділу або поверхневого шару об'єктів, що досліджуються. Дані еліпсометричних досліджень приведені в таблиці. В порівнянні з монокристалом менші значення показника заломлення тонких плівок [8] можуть бути пояснені як анізотропними властивостями даного матеріалу, що особливо актуально для надтонких плівок, так і можливими квантово-розмірними ефектами в цих плівках. Так в роботі [10] було отримано схожі значення показника заломлення для аморфних плівок InSe, вирощених за допомогою імпульсного лазерного осадження. Причому, як і в нашому випадку, при збільшенні товщини плівки зменшувався показник заломлення. Даний результат може вказувати на те, що при таких значеннях товщин плівок (враховуючи те, що вирощені плівки, як видно із досліджень морфології поверхні, характеризуються неупорядкованою зернистою структурою) їх оптичні властивості

відповідають не монокристалом, а схожі до аморфних.

На рис. 4 показано спектри відбивання в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль плівок InSe тих же товщин вирощених на підкладці n-Si з орієнтацією {100}. На рис. 5 показано аналогічні спектри відбивання плівок InSe вирощених на

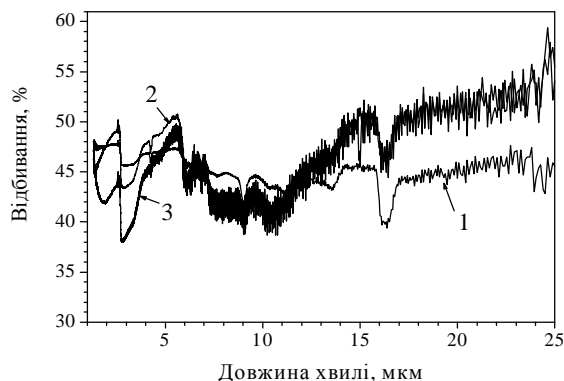


Рис. 4. Спектри відбивання плівок InSe/n-Si{100} крива 2 – d=15 нм; крива 3 – d=45 нм та підкладки n-Si{100} – крива 1.

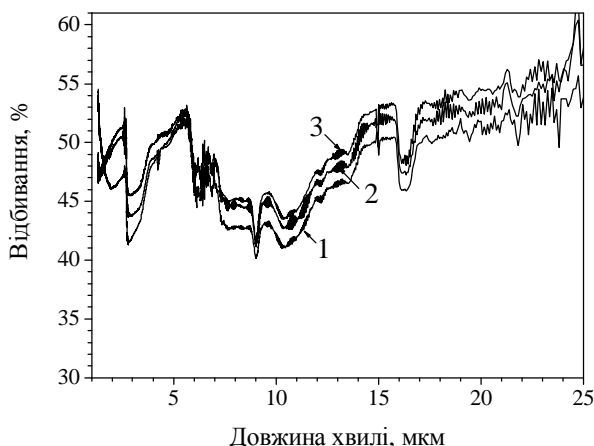


Рис. 5. Спектри відбивання плівок InSe/n-Si{111} крива 2 – d=15 нм; крива 3 – d=45 нм та підкладки n-Si{111} – крива 1.

підкладці n-Si з орієнтацією {111}.

Спектри відбивання плівок майже повторюють спектр відбивання підкладки. Однак потрібно відмітити, що на відміну від спектрів відбивання плівок вирощених на підкладці з орієнтацією {111}, спектри відбивання плівок вирощених на підкладці з орієнтацією {100} мають деякі особливості. Так починаючи з 12 мкм коефіцієнт відбивання плівок зростає на 6–7 % і має місце просвітлюючий ефект. Такий факт можна використати при виборі підкладок для наступного їх використання при створенні термоелектричних приладів. Такі відмінності у спектрах відбивання плівок та підкладок можуть бути пояснені впливом підкладок в процесі росту на структуру тонких плівок InSe [11].

Таким чином, проведені морфологічні та оптичні дослідження (еліпсометрія, відбивання у ближньому інфрачервоному та інфрачервоному діапазонах довжин хвиль) тонких плівок InSe на підкладках із монокристалічного кремнію вирощених методом термічного напилення показали зміну фізичних параметрів тонких плівок. Так для поверхні тонких плівок характерна неупорядкована зерниста структура, розмір зерна якої збільшується при збільшенні товщини плівки; при цьому показники заломлення та енергії ширин заборонених зон досліджених плівок відповідають показникам заломлення та енергіям ширин заборонених зон аморфних плівок, причому показник заломлення зменшується при збільшенні товщини плівок.

Генцарь П.О. – докторант, кандидат фізико-математичних наук,
Власенко О.І. – зав. відділом, професор, доктор фізико-математичних наук,
Вуйчик М.В. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук,
Заяць М.С. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук,
Киселюк М.П. – аспірант,
Кругленко І.В. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук,
Свєженцова К.В. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Криськов Ц.А. – зав. кафедри загальної фізики, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] Y. Oyama, T. Tanabe, F. Sato, A. Kenmochi, J. Nishizawa, T. Sasaki, K. Suto. J. Cryst. Grow. 310, 1923 (2008).
- [2] Z.D. Kovaljuk, O.A. Politanskaja, O.N. Sidor, V.T. Masljuk. FTP 42(11), 1321 (2008).
- [3] F. Proix, V. Panella, S.El Monkad, A. Glebov, J.P. Lacharme, M. Eddrief, K. Amimer C.A. Sebenne, J.P. Toennies. Eur. Phys. J. B 5, 919 (1998).
- [4] V.L. Mironov. Osnovy skanirujushhej zondovoj mikroskopii (Izdatel'stvo RAN, Nizhnij Novgorod, 2004).
- [5] A.A. Buharaev, D.V. Ovchinnikov, A.A. Buharaeva. Zavodskaja laboratorija 5, 10 (1997).
- [6] A.S. Rykov. Skanirujushhaja zondovaja mikroskopija poluprovodnikovyh materialov i nanostruktur (Nauka, SPb., 2001).
- [7] P. Ju, M. Kardona. Osnovy fiziki poluprovodnikov (Fizmatlit, Moskva, 2002).
- [8] V.I. Gavrilenko, A.M. Grehov, D.V. Korbutjak, V.G. Litovchenko. Opticheskie svojstva poluprovodnikov. Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1987).
- [9] Fiziko-himicheskie svojstva poluprovodnikovyh veshhestv. Spravochnik (Nauka, Moskva, 1979).
- [10] M. Hrdlicka, J. Prikryl, M. Pavlista, L. Benes, M. Vlcek, M. Frumar. J. Phys. Chem. Sol. 68, 846 (2007).

- [11] H.F. Jurca, I. Mazzaro, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, M. Eddrief, V.H. Etgens. Thin Solid Films 515, 1470 (2007).

P.O. Gentsar¹, O.I. Vlasenko¹, M.V. Vuichyk¹, M.S. Zayats¹,
M.P. Kyselyuk¹, Ts.A. Kryskov², I.V. Kruglenko¹, K.V. Svezhentsova¹

Morphological and Optical Study of InSe/n-Si Thin Films

¹*V. Lashkaryev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,
Nauky pr. 41, Kyiv, 03028 Ukraine, gentsar@isp.kiev.ua*

²*Kamianets-Podilskyi National University, Physical Department, I. Ogienko str. 61, Kamianets-Podilskyi, 32300*

In the present work the investigations of influence crystallographic orientation of surface on the growth of the InSe thin films are presented. The InSe films with thicknesses 15-45 nm grown by the method of thermal evaporation on the n-Si{100} and n-Si{111} single crystal substrates. By atomic-force microscopy shown, that the films are characterized a disordered grainy structures and the size of grain is increased at the increase of thickness of the films. Optical researches show that physical parameters of the thin films are similar to the parameters of amorphous films .

Keywords: lamellar semiconductors, atomic-force microscopy, epitaxy, ellipsometry, optical reflectance.