ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1995) с. 101–105

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1995) p. 101–105

ФОРМУВАННЯ ОКИСНОГО ШАРУ ТЕРМІЧНИМ ОКИСЛЕННЯМ ПОВЕРХНІ СКОЛУ ШАРУВАТОГО КРИСТАЛА МОНОСЕЛЕНІДУ ҐАЛІЮ

В. Савчин, Й. Стахіра
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників
Україна, 290005, Львів, вул. Драгоманова, 50
(Отримано 8 вересня 1995)

Методом катодолюмінесцентного (КЛ) аналізу вивчали процеси формування шарів власних оксидів на поверхні природного сколу шаруватого кристала моноселеніду ґалію при термічному окисленні у відкритій атмосфері. Виявлено, що термообробка поверхні GaSe при температурах до 400°C приводить до значного зменшення інтенсивності КЛ у смузі рекомбінації вільного екситону без суттєвих змін структури спектра, що зумовлено збільшенням швидкості безвипромінювальної поверхневої рекомбінації внаслідок зростання адсорбційної активності поверхні GaSe з підвищенням температури: окислення при $400 < T < 600$°C виявляється в складному характері спектрів КЛ в діапазоні 1.8–2.1 еВ і полягає в тому, що на інтерфейсній межі відбувається спочатку дефектоутворення у початковій структурі. Дефектоутворення супроводжується виникненням фази Ga_2Se_3 (при $T > 450$°C), основний максимум смуги КЛ якої відповідає 1.45 еВ. Фаза β-Ga_2O_3, яку ідентифікують за характерним для неї спектром КЛ, починає відчутно утворюватися при $T > 600$°C, причому з підвищенням температури та збільшенням часу окислення інтенсивність КЛ у цій частині спектра різко збільшується, а максимум переміщується з 3.10 до 3.45 еВ. При $T \geq 700$°C поверхня GaSe окислюється практично повністю з утворенням β-Ga_2O_3.

Ключові слова: селенід ґалію, оксид ґалію, термічне окислення, катодолюмінесценція.

PACS number(s): 68.55.Nq

I. ВСТУП

Висока фоточутливість у широкому спектральному діапазоні напівпровідникових сполук системи A^3B^6 викликає певне зацікавлення в дослідженні гетероструктур на їхній основі, зокрема структур типу напівпровідник–власний оксид [1–4]. Шаруваті кристали вигідно вирізняються серед цілого класу сполук цієї системи значною анізотропією електричних та фотоелектричних властивостей, а також легкістю підготовки практично “ідеальної” поверхні лише простим сколюванням. Крім цього, специфіка окислення селенідів пов'язана з особливостями поведінки селену під час окислення. Водночас слабка адсорбційна здатність поверхні сколу, наприклад, таких кристалів як GaSe та InSe [5, 6] дає змогу досить прецезійно її окислювати з наступним виготовленням відповідних гетероструктур. Однак процеси формування окисних шарів на поверхні кристалів складних напівпровідникових селенідів з шаруватою будовою, їхній структурний та фазовий склад, властивості межі поділу практично ще не досліджені.

Тому ми вивчали процеси формування шарів власних оксидів на поверхні природного сколу шаруватого кристала ε-GaSe при термічному окисленні (ТО).

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані зразки виготовляли сколюванням тонких пластин монокристалічних злитків GaSe, вирощених методом Бріджмена–Стокбарґера. Термічне окислення пластин проводили у відкритій атмосфері при температурах 200–700°C протягом 0.25–4 год. Упродовж заданого часу окислення температуру підтримували в межах ±3°C.

Для дослідження фазового складу та однорідності ТО шарів, межі поділу та характеристик дифузійних процесів при ТО ми застосували як основний КЛ метод аналізу. Його вже використовували в подібних дослідженнях як для аналізу анодних оксидів GaAs [7] та CdHgTe [8], так і термічно окисленої поверхні сколу In_4Se_3 [4]. Крім того, КЛ дослідження можуть дати важливу інформацію про рекомбінаційні характеристики матеріалу, необхідні для аналізу нерівноважних процесів у структурах на основі систем власний оксид–напівпровідник.

Катодолюмінесценція збуджувалася при азотній температурі зразків імпульсами електронів тривалістю 2 мкс і густині струму в пучку до 1 мА/мм^2 та енергіях електронів 2–10 кеВ. Спектри випромінювання в діапазоні 1.2–4.5 еВ реєстрували через монохроматор фотопомножувачами “ФЕУ-62” та “ФЕУ-106”. Додатково для аналізу ТО шарів використовували методи оже-спектрометрії та рентґенофазного аналізу.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо, спектри КЛ монокристалів ε-GaSe в проміжку від азотної до кімнатної температури характеризуються вузькою інтенсивною смугою, зумовленою рекомбінацією вільного екситону (ВЕ) [9–11]. Поява додаткових смуг люмінесценції, згідно з [12–16], пов'язана з дефектами структури, такими як міжвузловий та міжшаровий селен чи ґалій, вакансії ґалію та селену, а також з політипізмом GaSe та більш складними центрами світіння типу донор–акцептор та ін.

Вплив термообробки у відкритій атмосфері протягом 1 год на люмінесцентні властивості GaSe відчутний уже з температур 200–250°C і виявляється спочатку у значному зменшенні інтенсивності КЛ, що відповідає рекомбінації ВЕ, без суттєвих змін структури спектра (рис. 1). Наприклад, інтенсивніcь КЛ кристала GaSe, термообробленого при 400°C (крива 4), приблизно в 30 разів менша від інтенсивності КЛ свіжо сколотої поверхні (крива 1). Слід зауважити, що до деякого зменшення інтенсивності КЛ приводить також тривалий (протягом декількох тижнів або місяців) контакт поверхні сколу GaSe з атмосферою навіть при кімнатній температурі (крива 2).

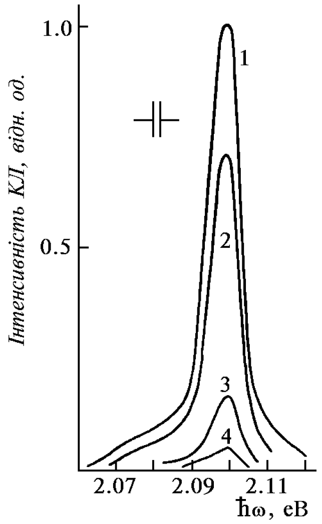

Рис. 1. Спектри КЛ GaSe: 1 – свіжо сколота поверхня; 2 – поверхня, витримана у відкритій атмосфері протягом двох місяців; 3, 4 – поверхня, термооброблена протягом 1 год при 265 та 385°C відповідно.

Такий характер КЛ зумовлений тим, що з підвищенням температури збільшується адсорбційна активність поверхні GaSe. Унаслідок цього суттєво змінюються елекронні властивості поверхні, тобто збільшується густина поверхневих станів, а отже, як наслідок, швидкість поверхневої рекомбінації. Це і виявляється у гасінні люмінесценції. При температурах термообробки понад 400°C у спектрах КЛ ТО шару з'являється низькоенергетична (відносно лінії ВЕ) люмінесценція (рис. 2, а). Такі спектри мають складну структуру і вирізняються сильною неоднорідністю розподілу смуг навіть для поверхні одного зразка. Однак, незважаючи на це, в цих спектрах можна виділити деякі характерні закономірності. Зокрема, як бачимо з рис. 2б, на якому показана більш тонка структура цієї частини спектра, лінія ВЕ GaSe зникає, а натомість з'являється смуга при 2.08 еВ з півшириною 30 меВ, а також смуги, які примикають до неї з боку менших енергій. Слід зауважити, що в області 1.8–2.1 еВ можуть виділятися вузькі смуги, які відрізняються інтенсивністю як для зразків, термооброблених при різних значеннях температури з діапазону 400–550°C та різного часу окислення, так і для різних точок поверхні одного і того ж зразка. У цьому випадку збільшення температури окислення веде до деякого зменшення інтенсивності смуг КЛ з діапазону 1.8–2.1 еВ. Детальний аналіз природи КЛ у цій області можна зробити лише при низькотемпературних дослідженнях з високим оптичним розділенням. Однак, порівнюючи наші результати з даними праць [12–16], можна стверджувати, що спектри КЛ в області 2.0–2.1 еВ зумовлені дефектами структури GaSe.

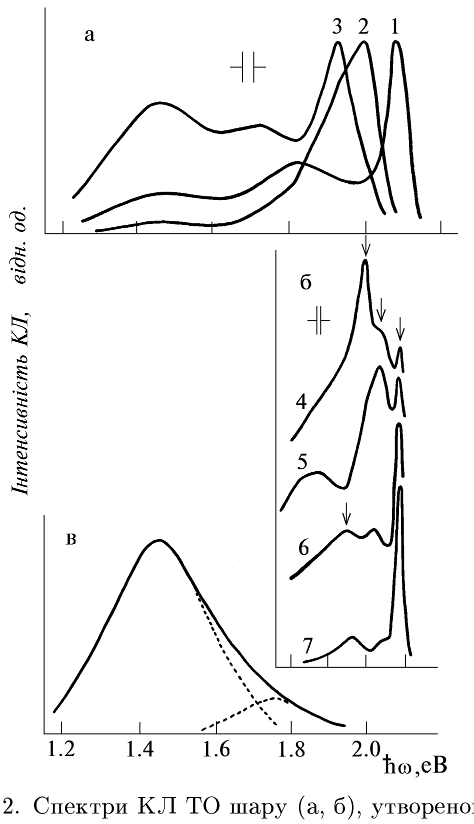

Рис. 2. Спектри КЛ ТО шару (а, б), утвореного на поверхні сколу кристала GaSe при температурі 450°C за час 0.5 год (1, 2 – різні точки поверхні) та за час 5 год (3–7 – різні точки поверхні); спектри КЛ кристала Ga_2Se_3 (в).

Крім цього, у спектрах КЛ кристалів, відпалених при температурах, вищих від 450°C, люмінесценція відчутно виявляється до значень енергії 1.2 еВ (рис. 2, а), структура спектра якої відповідає отриманому нами спектру КЛ кристалів α-Ga_2Se_3 (рис. 2, в). У цьому спектрі можна виділити основну за інтенсивністю смугу при 1.45 еВ з півшириною 0.30 еВ, а також смугу значно меншої інтенсивності (приблизно 0.2 від інтенсивності основної смуги) при 1.75 еВ. Ці смуги КЛ, найбільш імовірно, пов'язані зі світінням власних дефектів Ga_2Se_3.

Отримані результати свідчать, що при температурах термообробки 400–550°C інтенсивно відбувається перш за все стимульоване наявністю кисню дефектоутворення в структурі GaSe. У результаті цього можуть з'являтися зв'язані екситони [12–16], а також як лінії домішкової природи в самому GaSe, так і лінії, пов'язані з утворенням нових фаз, зокрема Ga_2Se_3. Можливе також утворення при цьому окисних фаз ґалію.

Збільшення температури окислення GaSe понад 600°C приводить до якісних змін спектрального складу КЛ утворених при цьому ТО шарів. Зокрема, це виявляється у появі широкого високоенергетичного (відносно лінії ВЕ) контуру, максимум якого залежно від температури та часу окислення є в інтервалі 3.10–3.45 еВ, а інтенсивність значно зростає з підвищенням температури окислення (рис. 3, криві 1, 2). Низькоенергетична частина спектра КЛ загалом зберігає описаний вище характер, що свідчить про наявність у ТО шарі фази Ga_2Se_3. Це підтверджують результати Оже–спектрометрії, за допомогою якої виявили селен на поверхні ТО шару (очевидно, це селен, зв'язаний у Ga_2Se_3), тоді як, наприклад, при окисленні In_4Se_3 [4] поверхня ТО шару збіднена селеном.

Зіставлення високоенергетичної КЛ ТО шарів з люмінесценцією кристалів β-Ga_2O_3 [17, 18] свідчить про добре їх узгодження. Причому в такому спектрі, як і в спектрах β-Ga_2O_3, виділяються голуба та зелена смуги [17], а також УФ смуга [18]. Відносна інтенсивність цих смуг залежить від температури та часу окислення, що виявляється у зсуві загального максимуму високоенергетичної частини спектра КЛ у бік більших енергій при збільшенні як температури, так і часу окислення (рис. 3, 4).

Така поведінка цих спектрів може бути пов'язана з наступним. Згідно з [17], голуба і зелена смуги люмінесценції β-Ga_2O_3 зумовлені пáрами асоціатів ґалієво-кисневих і кисневих вакансій, а УФ смугу в [18] пов'язують з рекомбінацією вільних і автолокалізованих носіїв заряду. Отже, на підставі природи смуг люмінесценції β-Ga_2O_3 можна стверджувати, що, по-перше, збільшення температури окислення веде до збільшення вмісту в ТО шарі фраґментів фази β-Ga_2O_3, а, по-друге, підвищення ступеня їх структурної досконалості, тобто зменшення кисневих вакансій, відбувається при більш високих температурах окислення та за триваліший час. Наприклад, зсув максимуму КЛ з 3.25 до 3.45 еВ зі збільшенням часу окислення з 0.25 до 3.5 год при 700°C має тенденцію до насичення (рис. 4), що пов'язане з удосконаленням структури фраґментів Ga_2O_3.

Повне окислення селеніду ґалію без утворення на поверхні фази Ga_2Se_3, а з утворенням β-Ga_2O_3 та SeO_2, який випаровується з поверхні, починає відчутно виявлятися лише при температурах окислення, більших від 700°C. Це, очевидно, зумовлене тим, що структура Ga_2Se_3 є стійкішою і тому процес її руйнування починається при більш високих температурах. Такий висновок не узгоджується з результатами праці [1], в якій досліджували процеси термічного окислення плівок Ga_2Se_3. Однак це може бути пов'язане з тим, що в аморфній структурі тонкої плівки Ga_2Se_3 під час термообробки в кисневій атмосфері термодинамічно вигідніше формуватися оксиду ґалію, а ніж кристалічній структурі Ga_2Se_3.

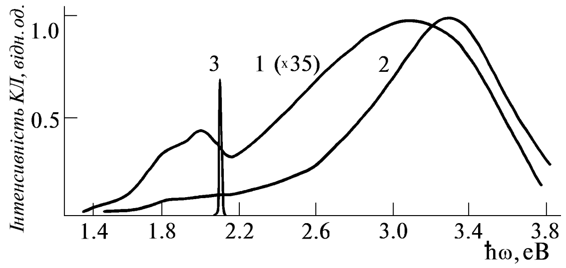

Рис. 3. Спектри КЛ ТО шару на поверхні сколу кристала GaSe, окисленого при 580 (1) і 690°C (2) та (для порівняння) на поверхні сколу кристала GaSe (3).

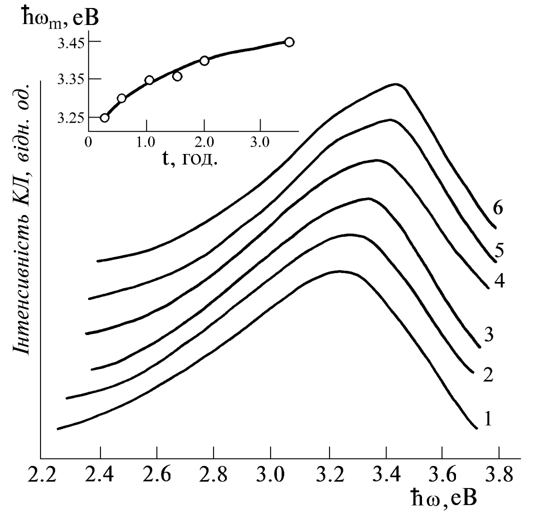

Рис. 4. Високоенергетична частина спектрів КЛ ТО шару, утвореного на поверхні сколу кристала GaSe при 700°C за різний час: 1 – t=0.25; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 3.5 год. На вставці – залежність положення максимуму КЛ від часу окислення.

Зміна глибини проникнення електронів зі зміною їхньої енергії E_p може дати певну інформацію про розподіл в описаному ТО шарі відповідальних за конкретні смуги в спектрах КЛ структурних фраґментів. Цю глибину ми оцінювали за емпіричним співвідношенням $z = 60(A(Z_{ef})/\rho Z_{ef})E^{1.4}$ [19], у якому ефективні значення зарядового Z_{ef} і масового $A(Z_{ef})$ чисел та густини матеріалу ρ, тобто певної суміші ідентифікованих за спектрами КЛ фаз Ga_2Se_3 та Ga_2O_3, приймали як усереднені значення відповідних величин для цих фаз.

Приклад залежності інтенсивностей смуг КЛ ТО шару, утвореного на поверхні сколу кристала GaSe при 700°C за час 0.25 год, від енергії електронного пучка E_p показаний на рис. 5. Характерно, що інтенсивність УФ смуги люмінесценції (крива 1), практично не залежать від енергії електронів у досить широких межах (2–10 кеВ). Не виділено також суттєвої залежності від E_p інтенсивності низькоенергетичних смуг, які відповідають КЛ Ga_2Se_3. Водночас низькоенергетична частина спектра КЛ в діапазоні

1.8–2.1 еВ (рис. 5, вставка), про яку вже йшлося, інтенсивніше вирізняється саме на межі поділу ТО–GaSe. Зокрема, для смуги при 2.06 еВ у цій ділянці спектра характерним є досить різке зростання її інтенсивності в міру збільшення глибини зондування електронним пучком до межі поділу ТО–підкладка при $z \approx 500$ нм (крива 2).

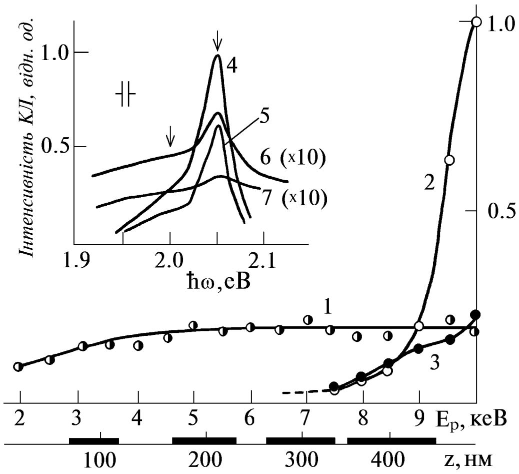

Рис. 5. Залежнісь інтенсивності смуг КЛ ТО шару, утвореного на поверхні сколу кристала GaSe при 700°C за час 0.25 год, від енергії електронного пучка E_p: 1 – УФ максимум; 2 – 2.06 еВ; 3 – 2.00 еВ (криві показані відносно максимуму смуги при 2.06 еВ для $E_p = 10$ кеВ). На вставці – низькоенергетична частина спектрів при різних значеннях E_p: 4 – $E_p = 10$; 5 – 9.5; 6 – 8; 7 – 7.5 кеВ.

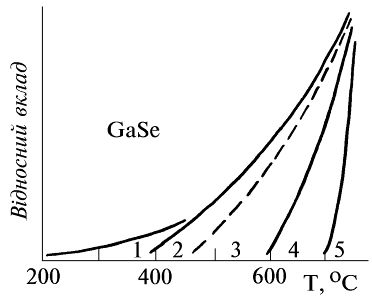

Рис. 6. Якісна схема температурної залежності послідовності структурних та фазових перетворень на поверхні монокристалів GaSe при підвищенні температури термообробки у відкритій атмосфері. Лінії розмежовують температурні області різних структурних та фазових перетворень: 1 – поверхнева рекомбінація; 2 – дефектоутворення; 3 – Ga_2Se_3 та Ga_2O і GaO; 4 – Ga_2Se_3 та Ga_2O_3; 5 – Ga_2O_3.

Щодо поведінки смуг з низькоенергетичного діапазону, проміжних між описаними вище, можна лише зазначити, що в міру зменшення E_p спад їхньої інтенсивності значно менший, ніж для смуги 2.06 еВ. Наприклад, інтенсивність КЛ при 2.0 еВ простягається більш рівномірно дещо глибше в ТО шар (крива 3). Це свідчить про порівняно плавне зменшення вмісту в ТО шарі відповідальних за ці смуги фраґментів. Ці смуги можуть мати як домішкову природу щодо основної матриці GaSe, так і бути зумовленими появою фраґментів нових фаз, зокрема нижчих оксидів ґалію Ga_2O та GaO. Таке припущення випливає з того, що фаза Ga_2O_3 при окисленні GaSe може утворюватися постадійно саме через проміжні фази. Проте ці фази є нестійкими і зареєструвати їхню наявність у ТО шарі методом КЛ та рентґенофазного аналізу нам не вдалося. Однак про можливість утворення фази Ga_2O при окисленні плівок Ga_2Se_3 зазначено в [1], хоча експериментальних підтверджень її існування там не наведено, тоді як у працях [20, 21] фази Ga_2O та GaO були ідентифіковані в окисному шарі на поверхні GaAs методом рентґенівської фотоелектронної спектроскопії.

Можна зробити висновок, що при температурі 700°C за 0.25 год межа поділу ТО–GaSe утворюється на глибині приблизно 400–500 нм від поверхні; злокалізована вона в шарі 100–150 нм, а її структура та фазовий склад плавно змінюються з глибиною. Однак розподіл фраґментів фаз Ga_2Se_3 та Ga_2O_3 в ТО шарі при цьому є порівняно рівномірний.

Отже, фізико-хемічна взаємодія чистої поверхні GaSe з киснем при високих температурах полягає у складних процесах дефектоутворення та розкладу цієї сполуки. Інтерфейсний шар складається з селенідів та оксидів змінного складу і визначається дифузійним рухом точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів) від поверхні та до неї.

Узагальнюючи описані вище результати, можна сказати, що особливість процесу термічного окислення поверхні сколу GaSe полягає в такому:

якщо вважати, що в процесі окислення повинна утворюватися окисна фаза відповідних компонент кристала, а саме Ga, оскільки оксиди Se леткі і в подібних ситуаціях не затримуються в ТО шарі, то саме оксидна фаза β-Ga_2O_3 починає відчутно утворюватися при $T \geq 600$°C;

при температурах 400–600°C у вихідній структурі GaSe переважають процеси дефектоутворення, вирішальну роль у яких відіграє кисень, оскільки він має змогу досить легко проникати міжшаровими просторами в об'єм кристала, спричинюючи таким чином інтенсивне дефектоутворення;

крім того, процес дефектоутворення супроводжується утворенням фази Ga_2Se_3, що стає відчутним при температурі термообробки понад 450°C, тобто процес утворення Ga_2Se_3 передує утворенню фази Ga_2O_3;

лише при температурах окислення, більших від 700°C, виявляється практично повне окислення поверхні GaSe з утворенням β-Ga_2O_3 та SeO_2, який випаровується з поверхні.

Отже, процес утворення ТО шару на поверхні GaSe можна описати схемою послідовності структурних та фазових перетворень при підвищенні температури термообробки поверхні монокристалів GaSe у відкритій атмосфері, показано на рис. 6.

Зауважимо, що утворення структурних елементів тієї чи іншої фази (наприклад, Ga_2O_3) можливе і при значно нижчих температурах, але вони можуть не виділятися у самостійні структурні фраґменти, здатні зробити внесок у формування спектрів КЛ. Крім того, порогові значення температури, з яких, згідно зі схемою рис. 6, починаються ті чи інші процеси фазових перетворень, по-перше, мають статистичний характер, а, по-друге, у межах навіть до 50°С залежать від часу термообробки.

Описані нами результати мають певною мірою якісний характер, визначаючи факт виділення у ТО шарі фраґментів тієї чи іншої фази, достатніх для реєстрації КЛ методом, і, крім того, лише тих фаз, які можна ідентифікувати за її індивідуальними спектрами КЛ. Описані вище процеси фазових переходів на межі поділу ТО–GaSe підтверджують також рентґенівські дослідження, якими виявлене послідовне виділення фаз α-Ga_2Se_3 та β-Ga_2O_3 під час відпалювання GaSe на повітрі у відповідних температурних інтервалах.

---

[1] В. З. Анокин, В. Д. Линник, Э. А. Сысоева, Поверхность **2**, 155 (1991).

[2] Г. А. Медведкин, Г. А. Амразявичус, А. А. Яновенко, Поверхность **2**, 81 (1987).

[3] В. Н. Катеринчук, М. З. Ковалюк, Письма в ЖТФ **18**, 70 (1992).

[4] В. М. Белюх, Т. М. Демкив, В. И. Кавыч, В. П. Савчин, И. М. Стахира, Поверхность **12**, 94 (1994).

[5] R. H. Williams, A. I. Mc. Evoy, phys. stat. sol. (a) **12**, 277 (1972).

[6] П. В. Галій, Т. М. Ненчук, В. П. Савчин, Й. М. Стахіра, Укр. фіз. журн. **40**, 230 (1995).

[7] S. W. Mc. Knight, E. D. Palik, T. N. Dhar, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 967 (1980).

[8] Н. Н. Берченко, А. В. Войцеховський, Н. Ю. Ижнина, И. И. Ижнин, О. Г. Ланская, Е. П. Лиленко, В. П. Савчин, Поверхность **5**, 107 (1991).

[9] R. Schwabe, F. Thuselt, T. Hansel, F. Levy, phys. stat. sol. (b) **90**, 233 (1978).

[10] A. Raino, A. M. Mancini, A. Vurri, A. Rizzo, L. Vasanelli, phys. stat. sol. (a) **53**, 487 (1979).

[11] Л. А. Бартиш, С. П. Кинах, В. П. Савчин, И. М. Стахира, Я. М. Фияла, *в сб.: Физ. электроника* **22**, 91 (Вища школа, Львов, 1981).

[12] П. Е. Мозоль, Н. А. Сальков, П. А. Скубенко, З. Д. Ковалюк, Физ. тверд. тела **27**, 3696 (1985).

[13] Ю. П. Гнатенко, Н. А. Скубенко, З. Д. Ковалюк, В. М. Каминский, С. В. Гаврилюк, Физ. тверд. тела **29**, 2163 (1987).

[14] П. Е. Мозоль, Н. А. Скубенко, П. А. Скубенко, Ю. П. Гнатенко, Е. А. Сальков, З. Д. Ковалюк, Физ. и техн. полупроводн. **22**, 1595 (1988).

[15] Yu. P. Gnatenko, Yu. I. Zhirko, P. A. Skubenko, Z. D. Kovalyuk, phys. stat. sol. (b) **117**, 283 (1983).

[16] Yu. P. Gnatenko, Z. D. Kovalyuk, P. A. Skubenko, V. M. Kaminski, phys. stat. sol. (b) **123**, K63 (1984).

[17] В. І. Васильців, Я. М. Захарко, Я. І. Рим, Укр. фіз. журн. **33**, 1320 (1988).

[18] В. И. Васильцив, Я. М. Захарко, Физ. тверд. тела **25**, 131 (1983).

[19] И. М. Бронштейн, В. С. Фрайман, Физ. тверд. тела **3**, 1122 (1961).

[20] T. Ishikawa, H. Ikoma, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3981 (1992).

[21] T. Ishikawa, H. Ikoma, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L607 (1993).

FORMATION OF THE OXIDE LAYER BY THE THERMAL OXIDATION OF CLEVAGE SURFACE IN THE GALLIUM SELENIDE LAYERED CRYSTAL

V. Savchyn, J. Stakhira

Ivan Franko Lviv State University, Chair of Semiconductor Physics

50 Drahomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

Processes of the oxide layer formation on the clevage surface of gallium monoselenide layer crystal at the thermal oxidation in the air have been studied by the cathodoluminescence (CL) method. Heat treatment of the GaSe surface at the temperature up to 400°C leads to a significant decrease in the CL intensity in the free exiton recombination band without any changes in the spectrum structure. This is caused by unemissive surface recombination rate increasing due to the arising of the GaSe surface absorption activity at the temperature increase.

In the process of thermal oxidation of the GaSe cleavage surface on the interface at $400 < T < 600$°C the first process of defect creation in the original structure takes place. The defect creation is accompanied by the Ga_2Se_3 phase creation (at $T > 450$°C). The base maximum of this phase CL band is at 1.45 eV. The β-Ga_2O_3 phase creation is carried out at $T \geq 600$°C. The CL intensity in the spectrum part increases sharply and its maximum shifts from 3.10 to 3.45 eV with the increasing oxidation temperature and time. At $T > 700$°C the *GaSe* surface is almost fully oxidized with β-Ga_2O_3 and SeO_2 creation, the latter evaporating from the surface.

The information about the distribution of structural fragments in the described TO layer responsible for certain bands in the CL spectra was obtained by changing electron depth penetration (at varying electron energy). So at 700°C oxidation temperature during 0.25 hour the interface of TO-GaSe is formed at the depth of nearly $400-500$ nm from the surface and is localized in the $100-150$ nm thick layer. Its structure and phase composition smoothly change with depth.