

## Исследование ван-дер-ваальсовых кристаллов GaSe и GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> методом фотоотражения

© С.А. Хахулин<sup>1</sup>, К.А. Кох<sup>2,3</sup>, О.С. Комков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Кемеровский государственный университет, 650000 Кемерово, Россия

E-mail: khsmn@ya.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 14 декабря 2021 г.

Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

Спектры фотоотражения слоистых нелегированных кристаллов GaSe и GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> содержат осцилляции Франца–Келдыша, указывающие на наличие в приповерхностной области кристаллов встроенного электрического поля, которое может участвовать в разделении фотоиндуцированных носителей заряда в сверхвысокочувствительных фотоприемниках на основе этих материалов. Измеренное значение напряженности поля в GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> оказалось практически в 1.5 раза меньше, чем в GaSe, что может указывать на наличие в твердом растворе меньшего числа свободных носителей заряда. Параметр уширения спектральных линий в случае GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> также значительно меньше по сравнению с GaSe. Это связано с тем, что изовалентные атомы при их добавлении в структуру GaSe заполняют вакансии Ga, уменьшая число дефектов кристаллической структуры и концентрацию собственных носителей заряда. Сильнополевой режим модуляции, наблюдаемый в спектре фотоотражения GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, легированного донорной примесью Al, указывает на относительно малую толщину области обеднения вследствие наличия большого числа свободных электронов.

**Ключевые слова:** фотоотражение, осцилляции Франца–Келдыша, GaSe, моноселенид галлия, ван-дер-ваальсовые кристаллы, слоистые полупроводники.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52198.9778

### 1. Введение

Исследование графеноподобных полупроводниковых кристаллов является одним из актуальных направлений в области современных материалов электронной техники [1–5]. К числу таких полупроводников относится моноселенид галлия (GaSe), состоящий из тетраслоев, внутри которых атомные слои в порядке Se-Ga-Ga-Se связаны ковалентно, в то время как отдельные тетраслои между собой связаны слабыми силами ван-дер-Ваальса. Подобная кристаллическая структура позволяет расслаивать материал в плоскости (0001) и получать одиночные двумерные тетраслои [6]. На базе такого двумерного GaSe был создан высокоэффективный приемник оптического излучения видимой и ультрафиолетовой областей спектра с максимальной чувствительностью 2.8 А/Вт (при длине волны 254 нм) и чрезвычайно высокой заявленной квантовой эффективностью [7]. Также на основе нескольких тетраслоев GaSe созданы прототипы фотоприемников с чувствительностью ~ 1000 А/Вт при длине волны 400 нм [8]. Кроме того, кристаллы 2D GaSe могут быть использованы при создании перспективных высокочастотных *p*-канальных полевых транзисторов [9], способных составить комплементарную пару *n*-канальным транзисторам на основе графена.

Вследствие своей слоистой структуры GaSe обладает сильной анизотропией оптических свойств: значения показателей преломления и поглощения вдоль оптической оси кристалла и в плоскости, перпендикулярной ей, существенно различны [10], что послужило причиной широкого использования GaSe в устройствах нелинейной оптики [11].

Рост слоистых кристаллов халькогенидов постпереходных металлов группы IIIA, к которым относится GaSe, в основном осуществляется при помощи метода химических транспортных реакций [12] или метода Бриджмена–Стокбаргера [13]. Однако необходимо отметить, что кристаллы GaSe пока имеют ограниченное применение, так как в чистом виде содержат множество дефектов: точечные дефекты в виде вакансий Ga, а также микродефекты в виде включений Ga, дислокаций и нарушений упаковки атомов в кристалле [14]. Плотность дислокаций может достигать значения 10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> [15]. Вследствие высокого содержания дефектов твердость GaSe в направлениях, отличных от главной кристаллографической оси *c*, имеет по шкале Мооса значение, близкое к нулю [16]. В результате, качество поверхностей объемного материала вне плоскости (0001) ограничивает его применение в оптических приборах [17].

Для оценки относительной дефектности кристаллической структуры получаемых кристаллов желательнее ис-

пользовать неразрушающие методы диагностики. С этой целью может быть использована оптическая спектроскопия фотоотражения [18]. Кроме того, при помощи этого метода можно также бесконтактно определить значение напряженности приповерхностного электрического поля. Такое встроенное поле в моноселениде галлия, при его наличии, может быть использовано для разделения фотоиндуцированных носителей зарядов, появляющихся при взаимодействии материала со светом. Это делает данный материал перспективным для использования в фотоприемных устройствах, поскольку позволяет не создавать традиционно применяемые для разделения электронов и дырок  $p-n$  гомо- и гетеропереходы.

## 2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Часть исследованных образцов GaSe была выращена фирмой „2D Semiconductors“ методом Бриджмена. Другая серия образцов выращена в лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Во втором случае был использован модифицированный метод Бриджмена, при котором плоскость (0001) выращиваемого кристалла близка или перпендикулярна оси роста [19]. Данная серия помимо чистых кристаллов содержала образцы GaSe с добавленными во время роста несколькими массовыми процентами серы, в результате чего были образованы твердые растворы GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Часть образцов GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> была легирована алюминием. Благодаря добавлению в решетку GaSe изовалентных атомов (S, Al) значительно уменьшается число вакансий Ga и других возможных дефектов, в результате чего улучшается структурное качество кристалла [20,21]. Кроме того, добавление S в решетку нелинейно-оптического GaSe приводит к повышению эффективности преобразования частоты при помощи данного кристалла в среднем ИК-диапазоне до 15 раз [22]. Алюминий является донором свободных электронов, его добавление компенсирует собственную  $p$ -проводимость GaSe, уменьшая концентрацию носителей заряда на 5–7 порядков [22].

Использованный в данной работе метод фотоотражения (ФО) является разновидностью модуляционной оптической спектроскопии [18], позволяющей бесконтактно определять напряженность электрического поля и положение уровня Ферми в приповерхностной области полупроводниковых кристаллов [23,24], концентрацию свободных носителей заряда [25] и т.д. Также спектроскопия фотоотражения может быть использована для оценки степени взаимодействия эпитаксиальных слоев графеноподобных кристаллов с подложкой [26] при их выращивании методом молекулярно-пучковой эпитаксии [27].

Формирование сигнала ФО осуществляется за счет модуляции приповерхностного электрического поля прерываемым на заданной частоте источником оптического

излучения (как правило, лазером) с энергией светового пучка больше ширины запрещенной зоны исследуемого материала. В результате такого периодического воздействия изменяется отражение зондового луча: измеряемой в данном методе величиной является разность коэффициентов отражения кристалла при отсутствии и наличии лазерной подсветки ( $R_{\text{off}} - R_{\text{on}}$ ), нормированной на коэффициент обычного отражения исследуемого материала  $R_{\text{off}}$ .

В зависимости от значения напряженности встроенного приповерхностного поля выделяется три режима ФО [28]:

- слабополевой, когда встроенное электрическое поле имеет относительно малое значение напряженности. В спектре ФО наблюдается единичная осцилляция, соответствующая оптическому переходу „валентная зона–зона проводимости“;

- среднеполевой, когда в спектре ФО помимо сигнала, соответствующего энергии запрещенной зоны, наблюдаются затухающие осцилляции, называемые осцилляциями Франца–Келдыша. По их периоду можно определить значение напряженности электрического поля в приповерхностной области полупроводника;

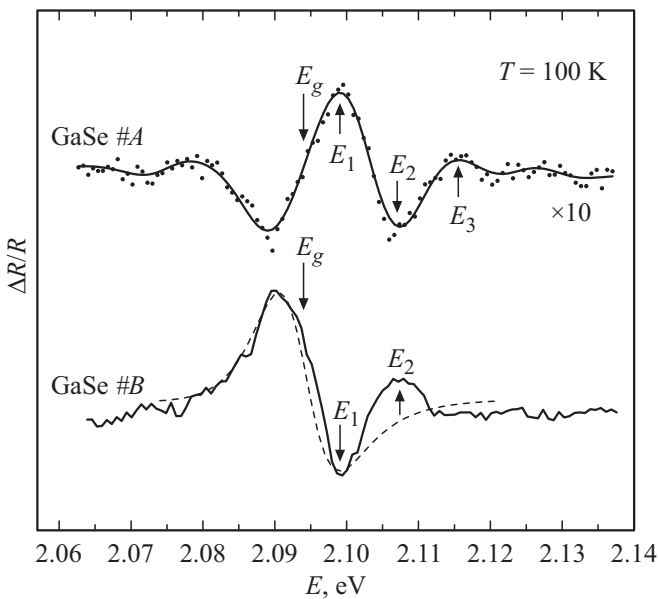
- сильнополевой, когда приповерхностное электрическое поле в ходе модуляции изменяется от максимального значения до нуля в области формирования сигнала, вследствие чего происходит уширение спектра фотоотражения и исчезновение осциллирующей структуры.

В работе [29] приведены результаты исследования халькогенидов постпереходных металлов, в частности GaSe, различными оптическими методами, среди которых есть спектроскопия фотоотражения. При этом в указанной работе сделан акцент на определении значения ширины запрещенной зоны, и приповерхностное электрическое поле не обсуждается.

В представленной здесь работе измерение спектров производилось на установке ФО, собранной на базе дифракционного спектрометра ИКС-31. Источником модулирующего излучения являлся высокостабильный фиолетовый лазер SSP-DHS-405 с рабочей длиной волны  $\lambda = 405$  нм. Интенсивность луча монохроматического света, отраженного от той же области образца, куда направлялось излучение модулирующего лазера, регистрировалась при помощи кремниевого фотодиода, предусилителя и синхронного усилителя (lock-in amplifier SR830).

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры фотоотражения образцов GaSe #A (Институт геологии и минералогии СО РАН) и #B (Компания „2D Semiconductors“). В случае спектра ФО GaSe #A сплошной линией представлен вид сигнала после его обработки методом аподизации высоких гармоник результата быстрого преобразования Фурье. Точками показаны исходные экспериментальные данные.



**Рис. 1.** Спектры фотоотражения образцов нелегированного GaSe. Сплошными стрелками обозначены наблюдаемые экстремумы осцилляций Франца–Келдыша  $E_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ), а также  $E_g$  из [30]. Штриховой линией показан теоретический спектр, построенный согласно модели слабополевого режима [31].

Спектр ФО образца GaSe #A содержит осцилляции Франца–Келдыша (ОФК), экстремумы которых на рисунке указаны стрелками и обозначены как  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ . Это среднеполевой режим модуляции, при котором по периоду наблюдаемых осцилляций возможен расчет значения напряженности встроенного электрического поля в приповерхностной области кристалла.

Спектр образца #B содержит два экстремума ОФК, обозначенных стрелками. Вследствие эффектов уширения остальные экстремумы оказались сглаженными. Предположив среднеполевой режим, можно так же рассчитать напряженность электрического поля. Данное предположение справедливо с той точки зрения, что сигнал ФО при слабополевым режиме имел бы иной вид по сравнению с полученным. На рис. 1 приведено сравнение экспериментального сигнала ФО GaSe #B с теоретическим спектром, построенным в рамках модели слабополевого режима [31]. В работе [31] приведено математическое описание спектра, где переменными параметрами, влияющими на его форму, являются фаза  $\theta$ , амплитуда  $C$  и параметр уширения  $\Gamma$ . При температуре проведения эксперимента  $T = 100$  К значение ширины запрещенной зоны GaSe  $E_g = 2.094$  эВ [30]. Варьируя переменные параметры, были получены значения  $\theta = 5.1$  рад,  $\Gamma = 8$  мэВ и  $C = 10^{-4}$ , при которых моделируемая кривая практически полностью совпадает с экспериментальным сигналом в районе  $E_g$  (см. рис. 1). Однако при этом теоретический спектр не имеет экстремума, обозначенного у образца #B как  $E_2$ . Стоит отметить, что при тех же подобранных переменных, но

значении фазы  $\theta = 0.15$  рад, теоретическая кривая имеет слабо заметный экстремум в районе  $E_2 = 2.107$  эВ, но совершенно не совпадает с измеренным спектром по форме. Проведенное сравнение теоретических кривых с экспериментом указывает на то, что модель слабополевого режима не способна полностью описать все экспериментально полученные данные и анализ спектра ФО образца #B в рамках среднеполевого режима справедлив.

Период ОФК совпадает с периодом функции  $\cos(2/3((E - E_g)/\hbar\Omega)^{3/2} + \varphi)$ , где  $\hbar\Omega$  — электрооптическая энергия,  $\varphi$  — фазовый фактор [32]. Для расчета напряженности электрического поля определяются энергии наблюдаемых в спектре ФО экстремумов ОФК  $E_j > E_g$ , где  $j = 1, 2, 3$  (см. рис. 1). Затем аргумент ранее приведенного косинуса приравняется к значениям  $j\pi$  при  $E = E_j$ , и получается выражение  $(E_j - E_g)^{3/2} = 3/2\hbar\Omega^{3/2}(j\pi - \varphi)$ . Методом наименьших квадратов у прямой, построенной по точкам зависимости  $(E_j - E_g)^{3/2}$  от номера  $j$  экстремумов ОФК, находится наклон  $m$ , по которому определяется электрооптическая энергия  $\hbar\Omega = m^{2/3}/2.81$  (мэВ). Напряженность встроенного электрического поля связана с найденной энергией как  $F = 3.24\mu^{1/2}(\hbar\Omega)^{3/2}$  (кВ/см), где  $\mu$  — приведенная эффективная масса в единицах массы свободного электрона  $m_0$ . Данный метод определения  $F$  подробно описан в работе [33]. Приведенная эффективная масса для GaSe  $\mu = 0.178m_0$  [34].

Напряженность электрического поля в образце #B, определенная по двум наблюдаемым экстремумам ОФК, имеет значение 11 кВ/см. В образце #A по трем имеющимся экстремумам соответствующая напряженность составила 13 кВ/см. Погрешность представленных измерений составляет 0.5 кВ/см.

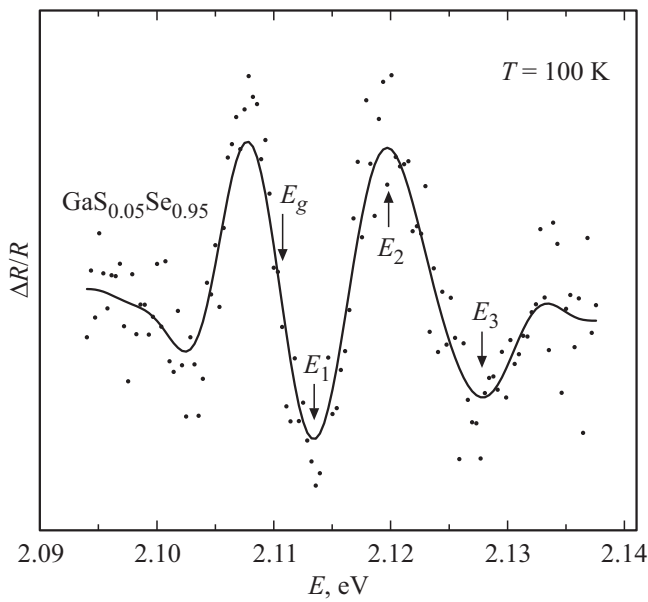
Из выражения, описывающего форму спектра при среднеполевым режиме [35], можно выразить параметр уширения  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \ln \left[ \frac{E_2 - E_g}{E_3 - E_g} \cdot \frac{(\Delta R/R)_2}{(\Delta R/R)_3} \right] \times \frac{\hbar\Omega^{3/2}}{(E_3 - E_g)^{1/2} - (E_2 - E_g)^{1/2}}, \quad (1)$$

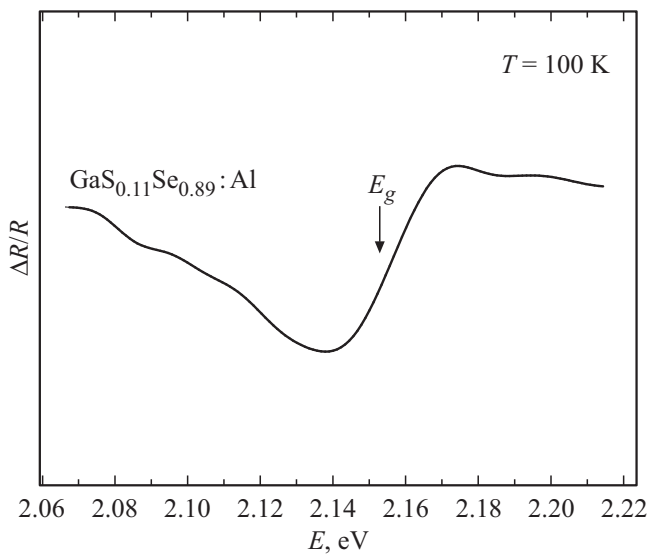
где  $(\Delta R/R)_j$  — значение амплитуды  $j$ -го экстремума относительно нуля сигнала,  $E_j$  — значение энергии  $j$ -го экстремума. Так как вследствие эффектов уширения третий экстремум ОФК образца #B оказался сглаженным, точное значение параметра  $\Gamma$  не определить. Найденное согласно (1) значение параметра уширения для образца GaSe #A составило  $\Gamma = 7.5$  мэВ.

Спектр ФО твердого раствора  $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$  (1 мас% серы) также имеет среднеполевой режим модуляции (рис. 2).

Представленный спектр ФО также был обработан методом аподизации высоких гармоник результата быстрого преобразования Фурье. Приняв температурную зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора



**Рис. 2.** Спектр фотоотражения GaS<sub>0.05</sub>Se<sub>0.95</sub> при  $T = 100$  К. Среднеполевой режим модуляции, при котором наблюдаются осцилляции Франца–Келдыша, обозначенные стрелками.



**Рис. 3.** Спектр фотоотражения GaS<sub>0.11</sub>Se<sub>0.89</sub>:Al, легированного Al. Сильнополевой режим модуляции.

GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> при малых значениях  $x$  идентичной зависимости для GaSe, при температуре эксперимента  $T = 100$  К значение  $E_g(\text{GaS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}) = 2.111$  эВ [30,36]. Полученное по трем экстремумам ОФК значение напряженности электрического поля в приповерхностной области рассматриваемого кристалла  $F = 9$  кВ/см отличается от значения в чистом GaSe ( $F = 13$  кВ/см) практически в 1.5 раза. Это может быть связано с тем, что добавление 1 мас% серы в GaSe значительно понижает число свободных носителей заряда (вплоть до 4 порядков) [37], в результате чего увеличивается область обеднения и

уменьшается значение напряженности электрического поля. Параметр уширения  $\Gamma$  для данного твердого раствора согласно (1) составил 1 мэВ, что в несколько раз меньше по сравнению с GaSe. Полученный результат может указывать на гораздо меньшее число дефектов кристаллической структуры материала при добавлении малого числа атомов S, заполняющих множественные вакансии Ga в GaSe.

Образец	$F$ , кВ/см	$\Gamma$ , мэВ
GaSe #A	13	7.5
GaSe #B	11	—
GaS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ( $x = 0.05$ )	9	1
GaS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> :Al ( $x = 0.11$ )	—	—

Легирование твердых растворов GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> алюминием приводит к существенному увеличению напряженности электрического поля. Спектр ФО образца GaS<sub>0.11</sub>Se<sub>0.89</sub>:Al (2.5 мас% S), легированного Al в количестве 0.02 ат%, содержит сильно уширенную по оси энергии единичную осцилляцию (рис. 3).

Представленный спектр соответствует сильнополевому режиму модуляции, при котором происходящее в кристалле усреднение сигнала ФО по области его формирования приводит к значительному уширению наблюдаемого спектра и исчезновению осциллирующей структуры. Это указывает на наличие большого числа легирующей примеси и, как следствие, малую ширину приповерхностной области пространственного заряда [38]. Расчет напряженности электрического поля  $F$ , как и параметра уширения  $\Gamma$ , описанными методами в данном случае невозможен.

Все найденные в ходе экспериментов значения  $F$  и  $\Gamma$  исследованных образцов сведены в таблицу. Согласно расчетам, значение ширины запрещенной зоны твердого раствора GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> в случае образца с  $x = 0.11$   $E_g(\text{GaS}_{0.11}\text{Se}_{0.89}) = 2.153$  эВ [30,36] (обозначена на рис. 3 стрелкой), что соответствует экспериментально полученным данным.

Все найденные в ходе экспериментов значения  $F$  и  $\Gamma$  исследованных образцов сведены в таблицу.

Согласно расчетам, значение ширины запрещенной зоны твердого раствора GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> в случае образца с  $x = 0.11$   $E_g(\text{GaS}_{0.11}\text{Se}_{0.89}) = 2.153$  эВ [30,36] (обозначена на рис. 3 стрелкой), что соответствует экспериментально полученным данным.

#### 4. Заключение

В ходе работы были измерены спектры фотоотражения нелегированных кристаллов GaSe и GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, а также образцов GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, легированных Al. Спектры ФО GaSe и GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> имеют среднеполевой режим модуляции, в рамках которого по осцилляциям Франца–Келдыша была найдена напряженность электрического поля в приповерхностной области кристаллов. Напряженность поля в случае образца нелегированного GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>  $F = 9$  кВ/см оказалась практически

в 1.5 раза меньше по сравнению с GaSe ( $F = 13$  кВ/см). Это может быть связано с наличием меньшего числа свободных носителей заряда в твердом растворе благодаря компенсации собственной  $p$ -проводимости GaSe атомами серы. Легирование кристалла  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  алюминием приводит к изменению режима модуляции ФО со среднеполевой на сильнополевой, в результате чего измеренный спектр имеет уширенный вид, и расчет напряженности поля  $F$  и параметра уширения спектральных линий  $\Gamma$  невозможен. Значение  $\Gamma$  в случае нелегированных образцов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  оказался существенно меньше по сравнению с образцами GaSe (7.5 и 1 мэВ соответственно). Данный факт свидетельствует об улучшении структурных свойств моноселенида галлия при добавлении атомов серы в его кристаллическую решетку. Таким образом, модуляционная спектроскопия фотоотражения продемонстрировала возможность определения относительной дефектности ван-дер-ваальсовых кристаллов.

### Финансирование работы

Работы по росту кристаллов выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.О. Михину за помощь в измерениях спектров фотоотражения.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Q. Tang, A.A. Zhou. *Progr. Mater. Sci.*, **58** (8), 1244 (2013).
- [2] Q. He, Y. Liu, C. Tan, W. Zhai, G.H. Nam, H. Zhang. *ACS Nano*, **13** (11), 12294 (2019).
- [3] Y. Wang, Z. Nie, F. Wang. *Light Sci. Appl.*, **9**, 192 (2020).
- [4] A.J. Watson, W. Lu, M. Guimaraes, M. Söhr. *2D Mater.*, **8** (3), 032001 (2021).
- [5] M. Nayeri, M. Moradinasab, M. Fathipour. *Sci. Technol.*, **33** (2), 025002 (2018).
- [6] Yu.M. Andreev, K.A. Kokh, G.V. Lanskii, A.N. Morozov. *J. Cryst. Growth*, **318** (1), 1164 (2011).
- [7] P.A. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xia. *ACS Nano*, **6** (7), 5988 (2012).
- [8] Y. Cao, K. Cai, P. Hu, L. Zhao, T. Yan, W. Luo, X. Zhang, X. Wu, K. Wang, H. Zheng. *Sci. Rep.*, **5**, 8130 (2015).
- [9] D.J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H.R. Matte, M. Grayson, C.N.R. Rao, V.P. Dravid. *Adv. Mater.*, **24** (26), 3549 (2012).
- [10] F. Meyer, E.E. De Kluizenaar, D. Den Engelsens. *JOSA*, **63** (5), 529 (1973).
- [11] L. Karvonen, A. Säynätjoki, S. Mehravar, R.D. Rodriguez, S. Hartmann, D.R.T. Zahn, S. Honkanen, R.A. Norwood, N. Peyghambarian, K. Kieu, H. Lipsanen, J. Riikonen. *Sci. Rep.*, **5**, 10334 (2015).
- [12] T. Afaneh, A. Fryer, Y. Xin, R.H. Hyde, N. Kapuruge, H.R. Gutierrez. *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** (8), 7879 (2020).
- [13] H. Cai, Y. Gu, Y.C. Lin, Y. Yu, D.B. Geohegan, K. Xiao. *Appl. Phys. Rev.*, **6** (4), 041312 (2019).
- [14] V.I. Shtanov, A.A. Komov, M.E. Tamm, D.V. Atrashenko, V.P. Zlomanov. *Dokl. Chem.*, **361** (1–3), 140 (1998).
- [15] A. Rizzo, C. de Blasi, M. Catalano, P. Cavaliere. *Phys. Status Solidi A*, **105** (1), 101 (1988).
- [16] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan. *Handbook for Nonlinear Optical Crystals*, 3rd edn (Berlin, Springer, 1999).
- [17] J.F. Molloy, M. Naftaly, Yu. Andreev, K. Kokh, G. Lanskii, V. Svetlichnyi. *Optical Mater. Express*, **4** (11), 2451 (2014).
- [18] О.С. Комков. *ФТТ*, **63** (8), 991 (2021).
- [19] K.A. Kokh, J.F. Molloy, M. Naftaly, Yu.M. Andreev, V.A. Svetlichnyi, G.V. Lanskii, I.N. Lapin, T.I. Izaak, A.E. Kokh. *Mater. Chem. Phys.*, **154**, 152 (2015).
- [20] Z. Feng, J. Guo, Z. Kang, Y. Jiang, J. Gao, J. Xie, L. Zhang, V. Atuchin, Y. Andreev, G. Lanskii, A. Shaiduko. *Appl. Phys. B*, **108** (3), 545 (2012).
- [21] J. Guo, D.J. Li, J.J. Xie, L.M. Zhang, Z.S. Feng, Yu.M. Andreev, K.A. Kokh, G.V. Lanskii, A.I. Potekaev, A.V. Shaiduko, V.A. Svetlichnyi. *Laser Phys. Lett.*, **11** (5), 055401 (2014).
- [22] J. Guo, J.-J. Xie, D.-J. Li, G.-L. Yang, F. Chen, C.-R. Wang, L.-M. Zhang, Yu.M. Andreev, K.A. Kokh, G.V. Lanskii, V.A. Svetlichnyi. *Light Sci. Appl.*, **4** (12), 362 (2015).
- [23] J.S. Hwang, C.C. Chang, M.F. Chen, C.C. Chen, K.I. Lin, F.C. Tang, M. Hong, J. Kwo. *J. Appl. Phys.*, **94** (1), 348 (2003).
- [24] X. Yin, H.M. Chen, F.H. Pollak, Y. Chan, P.A. Montano, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (1), 131 (1992).
- [25] О.С. Комков, А.Н. Пихтин, Ю.В. Жилияев, Л.М. Федоров. *Письма ЖТФ*, **34** (1), 81 (2008).
- [26] О.С. Комков, С.А. Хахулин, Д.Д. Фирсов, П.С. Авдиенко, И.В. Седова, С.В. Сорокин. *ФТП*, **54** (10), 1011 (2020).
- [27] S.V. Sorokin, P.S. Avdienko, I.V. Sedova, D.A. Kirilenko, V.Y. Davydov, O.S. Komkov, D.D. Firsov, S.V. Ivanov. *Materials*, **13** (16), 3447 (2020).
- [28] D.E. Aspnes. *Surf. Sci.*, **37**, 418 (1973).
- [29] S.J. Zelewski, R. Kudrawiec. *Sci. Rep.*, **7** (1), 15365 (2017).
- [30] M. Kepinska, Z. Kovalyuk, R. Murri, M. Nowak. *3rd Int. Conf./Novel Applications of Wide Bandgap Layers' Abstract Book* (Cat. No. 01EX500) (Zakopane, Poland, 2001) p. 146.
- [31] T.J.C. Hosea. *Phys. Status Solidi B*, **189**, 531 (1995).
- [32] O.S. Komkov, G.F. Glinskii, A.N. Pikhtin, Y.K. Ramgolam. *Phys. Status Solidi A*, **206** (5), 842 (2009).
- [33] P.J. Hughes, B.L. Weiss, T.J.C. Hosea. *J. Appl. Phys.*, **77** (12), 6472 (1995).
- [34] G. Ottaviani, C. Canali, F. Nava, Ph. Schmid, E. Mooser, R. Minder, I. Zschokke. *Sol. St. Commun.*, **14** (10), 933 (1974).
- [35] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **7** (10), 4605 (1973).
- [36] O.V. Voevodina, A.N. Morozov, S.Y. Sarkisov, S.A. Bereznavaya, S.V. Korotchenko, D.E. Dikov. *Proc. 9th Russian-Korean Int. Symp. on Science and Technology* (Novosibirsk, Russia, 2005) p. 551.
- [37] V.G. Voevodin, S.A. Bereznavaya, Z.V. Korotchenko, A.N. Morozov, S.Y. Sarkisov, N.C. Fernelius, J.T. Goldstein. *MRS Online Proceedings Library*, **829**, 443 (2004).
- [38] А.Н. Пихтин, М.Т. Тодоров. *ФТП*, **27** (7), 1139 (1993).

Редактор Г.А. Оганесян

## Investigation of Van der Waals crystals of GaSe and GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> by photoreflectance method

S.A. Khakhulin<sup>1</sup>, K.A. Kokh<sup>2,3</sup>, O.S. Komkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Institute of Geology and Mineralogy,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Kemerovo State University,  
650000 Kemerovo, Russia

**Abstract** Photoreflectance spectra of layered undoped GaSe and GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> crystals present Franz–Keldysh oscillations indicating the near-surface built-in electric field, that can participate in the separation of photoinduced charge carriers in ultrahigh-sensitive photodetectors based on these materials. The measured value of the field strength in GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> turned out to be almost 1.5 times less than in GaSe, that may indicate a smaller number of free charge carriers in the solid solution. The broadening parameter of GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> spectral lines is also significantly lower than in the case of GaSe. This is due to the fact that isovalent atoms, being added into the GaSe, fill Ga vacancies, reducing the number of defects and the concentration of intrinsic charge carriers. The high-field modulation mode observed in the photoreflectance spectrum of GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> doped with an Al donor impurity indicates a relatively small thickness of the depletion region due to the presence of a large number of free electrons.