

Анизотропия спектров фотоотклика гетеропереходов на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe

© В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение,
58001 Черновцы, Украина
e-mail: kudrynskiy@gmail.com

(Поступило в Редакцию 2 апреля 2013 г.)

На сформированных гетеропереходах в плоскости торца от поверхности скола анизотропных кристаллов GaSe и InSe исследованы их спектры фотоотклика. Проведено сравнение этих спектров на естественных и химически обработанных гранях кристаллов. Предложен модифицированный способ выращивания кристаллов GaSe с естественным торцом слоев и методом атомно-силовой микроскопии исследована их поверхность.

Введение

Использование поляризованного и лазерного излучения в технике обуславливает поиск высокоэффективных анализаторов поляризованного излучения. Для таких анализаторов могут использоваться анизотропные кристаллы [1,2], в частности, полупроводники со слоистой кристаллической (СК) структурой — моноселенид индия InSe и моноселенид галлия GaSe. Анизотропные свойства этих материалов относительно оптического поглощения проявляются в явлении естественного фотоплекроизма [3]. На явление фотоплекроизма существенное влияние имеет обработка поверхностей кристаллов перед формированием барьера. Если кристаллографическая ось *C* совпадает с направлением распространения света, то кристаллы InSe и GaSe не чувствительны к поляризованному свету.

Для реализации поляризационно-чувствительных фотоприемников необходимо формировать потенциальный барьер структуры в перпендикулярной к сколу плоскости. Технологическим препятствием к созданию таких структур является необходимость механических и химических обработок поверхности в указанной ориентации. Осложнения заключаются еще и в том, что благодаря мягкости СК InSe и GaSe во многих случаях операция механического шлифования не улучшает качества поверхности.

Выход нами был найден, выращивая слоистые материалы InSe и GaSe с естественным сколом в перпендикулярной к сколу плоскости. В случае освещения, когда $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, наблюдается фотоплекроизм (\mathbf{E} — вектор электрического поля световой волны).

Цель настоящей работы — исследование гетеропереходов собственный оксид-*p*-InSe и ИТО-GaSe сформированных в плоскости $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$.

Методика эксперимента

Для исследования использовались СК InSe и GaSe. Они выращивались методом Бриджмена. Кристаллы

InSe легировались кадмием и имели *p*-тип проводимости. Его содержимое в количестве 0.01% по массе приводило к концентрации нескомпенсированных акцепторов $p = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. При комнатной температуре подвижность основных носителей в *p*-InSe составляла $\mu_p = 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Кристаллы GaSe имели *p*-тип проводимости. Концентрация дырок составляла $p \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, а их подвижность $\mu_p = 20 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ при комнатной температуре. Подвижность и концентрацию свободных носителей заряда определяли из холловских измерений.

Диодные структуры, изготовленные в плоскости компланарной оси *C*, позволяют реализовать фотоприемники линейно-поляризованного света с рекордными, как для анизотропных кристаллов, значениями азимутальной фоточувствительности [3].

Однако вырезка грани, которая содержит кристаллографическую ось *C*, связана с некоторыми трудностями, причиной которых является относительная мягкость кристаллов. Эта мягкость не позволяет проводить механическую полировку грани. Для преодоления отмеченных особенностей СК нами был предложен модифицированный метод их выращивания. Его суть заключается в том, что вместе с шихтой вещества в ампулу помещается тонкая плоскопараллельная кварцевая пластина. Пластина размещается параллельно оси ампулы. Это связано с тем, что после выращивания СК вертикальным методом Бриджмена их слои направлены преимущественно вдоль направления роста или под незначительным углом к нему. Поэтому при таком размещении пластины внутри ампулы можно получить совершенную естественную грань кристалла, перпендикулярную к слоям (рис. 1).

Спектры фоточувствительности изготовленных гетеропереходов исследовались с помощью монохроматора МДР-3 с разрешающей способностью 2.6 nm/mm. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

Исследования поверхности СК проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью оборудования Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

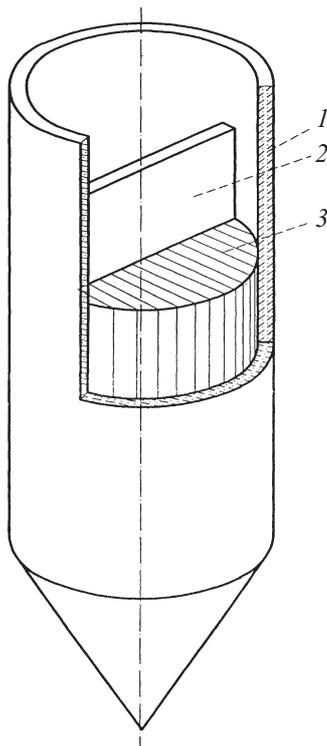


Рис. 1. Общий вид ампулы для выращивания слоистых кристаллов: 1 — ампула, 2 — пластина из кварцевого стекла, 3 — слоистый кристалл.

Гетеропереходы на основе СК InSe и GaSe создавались по методике, описанной в работах [4–6].

Результаты и их обсуждения

Для исследования создавались гетеропереходы собственный оксид-*p*-InSe и ИТО-*p*-GaSe на химически обработанных подложках InSe и GaSe [7] и естественных сколах, полученных без обработки.

При разной ориентации плоскополяризованного света относительно кристаллографического направления **C** энергетическое положение этого края изменяется. Оно обусловлено характером оптических переходов между энергетическими зонами полупроводника: разрешенных для одной поляризации и запрещенных для другой [8]. Отличия в абсолютной величине коэффициента поглощения света α в СК GaSe для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ ориентаций освещения образцов составляют: $\alpha_{\parallel} = 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 10^3 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, эффективность разделения фотогенерированных носителей заряда больше при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ засвечивании, а поэтому мы получаем и большую абсолютную величину фототока для данной ориентации освещения.

На рис. 2 представлен фотоотклик гетеропереходов ИТО-GaSe ($\parallel \mathbf{C}$) в зависимости от обработки поверхности подложки. Как видно из рис. 2, в случае полирования шайб край фотоотклика не является достаточно резким.

Преобладание фототока i_{\parallel} над i_{\perp} не сохраняется для всех длин волн. Величина фототока зависит от угла φ между электрическим вектором \mathbf{E} падающей световой волны и направлением кристаллической оси **C**. Эта зависимость является периодической функцией, которую можно описать обобщенным законом Малюса

$$i_{\varphi} = i_{\parallel} \cos^2 \varphi + i_{\perp} \sin^2 \varphi, \quad (1)$$

где i_{φ} — фототок, измеряемый при значении угла φ , а i_{\parallel} и i_{\perp} — его составляющие при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$. Подобную ситуацию можно объяснить следующим образом. В случае химически полируемой поверхности вероятной является большая плотность поверхностных рекомбинационных состояний. Кроме того, обработанная поверхность является матовой, что является следствием ее шероховатости. Подобная шероховатость обычно является наноразмерной, а потому поверхность кристалла наноструктурирована. В последнем случае при взаимодействии поверхности со светом неминуемо происходит дифракция лучей, которая приводит к уменьшению относительной поляризации между \mathbf{E} и \mathbf{C} .

Следовательно, поведение спектров фотоотклика в гетеропереходах ИТО-GaSe может быть объяснено на основе особенностей оптического поглощения в кристаллах и с учетом взаимодействия света с кристаллической поверхностью при разных способах ее получения.

В отличие от гетеропереходов, изготовленных на естественных гранях InSe, гетеропереходы, сформированные на химически обработанных поверхностях, имеют меньшие абсолютные значения анизотропии фотоотклика. Основной причиной этого могут быть эффекты, связанные с поверхностной рекомбинацией и рассеиванием света, вызванным шероховатостью поверхности после химической обработки. Оба эффекта имеют экспериментальное подтверждение.

На рис. 3 проведено сравнение спектров гетеропереходов собственный оксид-*p*-InSe с разным качеством обработки поверхности. Из рисунка следует, что обработка

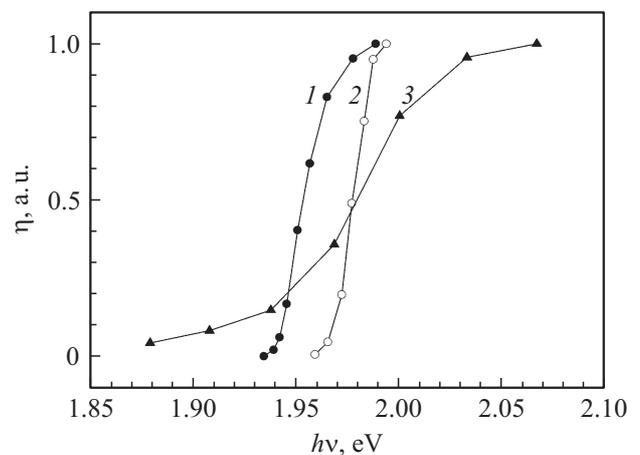


Рис. 2. Краевой фотоотклик гетеропереходов ИТО-GaSe ($\parallel \mathbf{C}$) в зависимости от обработки поверхности подложки: 1 — i_{\parallel} , грань блока, 2 — i_{\perp} , грань блока, 3 — i_{\parallel} , полируемая шайба.

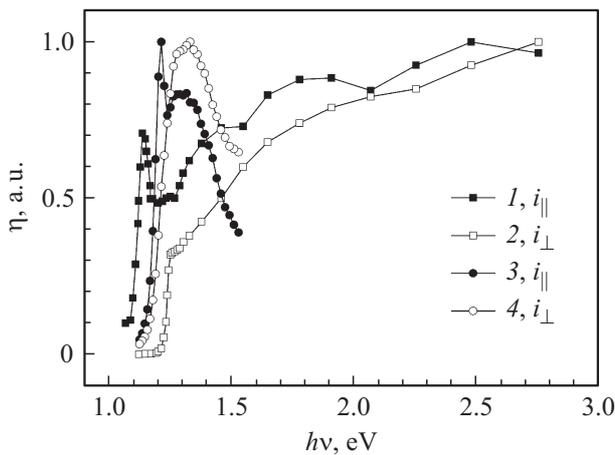


Рис. 3. Спектры фотоотклика гетеропереходов собственный оксид-*p*-InSe в поляризованном свете при комнатной температуре. Кривые 1, 2 отвечают естественной, а 3, 4 — химически обработанной поверхности подложек.

поверхности подложек, из которых формируют гетеропереходы, существенно влияет на спектр фототока при разных поляризациях освещения образцов. Для фототоков i_{\parallel} имеет место правосторонний сдвиг (кривые 1, 3) длинноволнового края с ухудшением состояния поверхности в результате ее химической обработки. В то же время для фототоков i_{\perp} (кривые 2, 4) аналогичный сдвиг края происходит в левую сторону.

Понятно, что чем меньше наблюдается разница в энергетическом положении длинноволнового края при двух взаимно противоположных поляризациях освещения, тем меньшие значения следует ожидать в величине анизотропии фотоотклика. Поэтому более высокие значения анизотропии были достигнуты с естественной поверхностью формирования гетеропереходов.

Влияние химической обработки на спектр квантовой эффективности фототока можно наблюдать и в области фундаментального поглощения света в InSe. Как видно из рис. 3, химическая обработка приводит к резкому спаду квантовой эффективности фототока (кривые 3, 4). В то же время естественная поверхность имеет меньшую плотность поверхностных рекомбинационных центров и не приводит к уменьшению квантовой эффективности.

Следовательно, спектральное поведение анизотропии фотоотклика в гетеропереходах собственный оксид-*p*-InSe может быть удовлетворительно объяснено на основе анизотропии энергетического спектра кристалла и коэффициента поглощения света в нем. Оптимизация параметров поляриметрических фотоприемников на основе исследованных гетеропереходов может быть осуществлена на основе формирования качественных гетеропереходов с совершенствованием технологии выращивания монокристаллов.

Для подтверждения высокого совершенства поверхности, компланарной оси *C*, кристаллов GaSe были проведены АСМ-исследования.

На рис. 4, *a* показано соответствующее 3D АСМ-изображение, а на рис. 4, *b* — произвольное поперечное сечение поверхности GaSe. На рис. 4, *a* приведен один из фрагментов поверхности образцов. Среднеарифметическое значение шероховатости R_a подложки составляло ~ 2.1 nm, т.е. такую поверхность можно считать атомарно-гладкой. Наибольшее отклонение массивов неоднородности от базисной плоскости подложки по высоте составляло ~ 5 –6 nm, что соответствует значению нескольких периодов решетки GaSe.

Как видно из рис. 4, *a*, неокисленная поверхность GaSe несколько наноструктурирована. Аналогичные результаты по спонтанной наноструктуризации поверхности GaSe в плоскости, перпендикулярной *C*, выявлены авторами [9]. Причина спонтанного наноструктурирования плоской поверхности кристалла связана с разницей в окружении атомов на поверхности и в объеме кристалла. Это приводит к возникновению поверхностного напряженного слоя и образованию структуры „холмов“ и „ямки“. Другой причиной возникновения наноструктурированной поверхности может быть также малая энергия

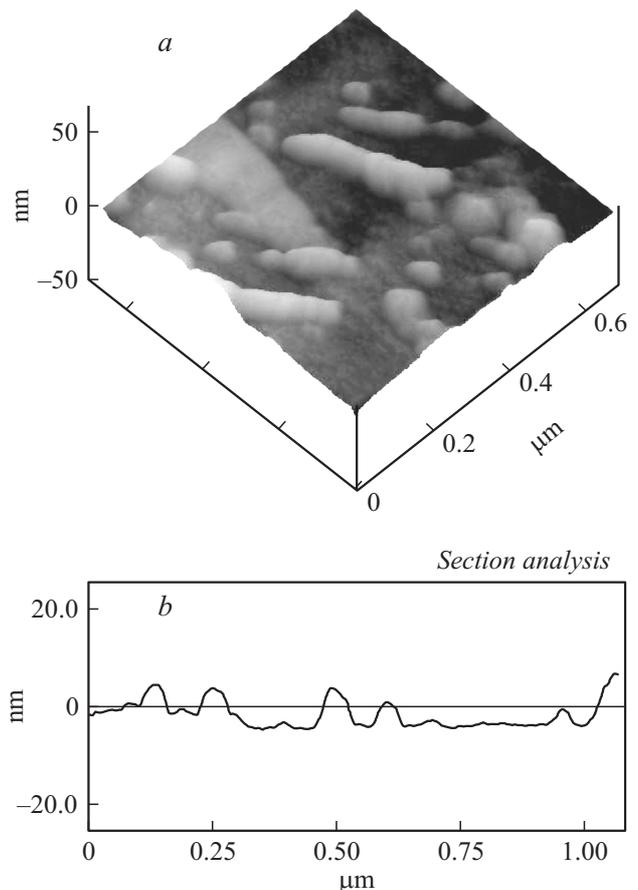


Рис. 4. *a* — АСМ-изображение естественной грани кристалла GaSe, компланарной оси *C*; *b* — поперечное сечение поверхности (\parallel *C*) кристалла GaSe.

связей Se–Ga, что инициирует процессы их разрыва и окисления соответствующих атомов в процессе сканирования поверхности зондом наноскопа.

Заключение

Сформированы гетеропереходы в плоскости торца от поверхности скола кристалла и исследованы их спектры фотоотклика. В зависимости от азимутальной ориентации плоскости поляризации света относительно кристаллографической оси **C** имеют место сдвиг краевой фоточувствительности и ее абсолютная зависимость от изменения коэффициента поглощения света.

Сделано сравнение спектров фотоотклика для гетеропереходов, изготовленных на естественных и химически обработанных гранях кристалла. Выявлено, что анизотропия фотоотклика более высока для гетеропереходов с естественными гранями кристалла.

Предложен модифицированный способ выращивания кристаллов GaSe методом Бриджмена. Он заключается в присутствии в кварцевой ампуле рядом с шихтой вещества тонкой кварцевой пластины, ориентированной вдоль оси ампулы. После окончания роста кристалла слиток разделяется пластиной на половинки, касательная поверхность которых является естественным торцом слоев, пригодным для формирования гетероперехода.

Совершенство поверхности естественных торцевых поверхностей слоистых кристаллов GaSe исследовано с помощью АСМ. Из анализа трехмерных изображений поверхности выявлены наноразмерные образования в виде холмов и впадин. Их появление связывается с взаимодействием окружающей среды с поверхностными атомами кристалла. Анализ произвольного поперечного сечения поверхности торца указывает на то, что максимальное отклонение неоднородности относительно базисной плоскости не превышает ~ 2 nm, что свидетельствует о высоком совершенстве поверхности.

Список литературы

- [1] Мехтиев Н.В., Рудь Ю.В., Салаев Е.Ю. // ФТП. 1978. Т. 12. Вып. 8. С. 1566–1570.
- [2] Kovalyuk Z.D., Katerinchuk V.N., Betsa T.V. // Opt. Mater. 2001. Vol. 17. P. 279–281.
- [3] Кесаманлы Ф.П., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 11. С. 1921–1942.
- [4] Ковалюк З.Д., Катеринчук В.Н. // ТКЭА. 2004. Вып. 3. С. 7–9.
- [5] Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д., Заслонкин А.В. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 13. С. 34–36.
- [6] Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 4. С. 417–421.
- [7] Катеринчук В.Н. Физические процессы в гетеропереходах на основе слоистых кристаллов халькогенидов галлия, индия и олова. Диссертация. Черновцы: ЧНУ, 2008.
- [8] Schluter M. // Nuovo Cimento B. 1973. Vol. 11. N 2. P. 313–361.

- [9] Adelung R., Ernst F., Scott A., Tabib-Azar M., Kipp L., Skibowski M., Hollensteiner S., Spiecker E., Jäger W., Gunst S., Klein A., Jägermann W., Zaporozhchenko V., Faupel F. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. N 15. P. 1056–1061.