

*На правах рукописи*



Саркисов Сергей Юрьевич

**ЭЛЕКТРОННЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$ ,  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  НЕЛИНЕЙНОЙ  
ОПТИКИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в Обособленном структурном подразделении «Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Брудный Валентин Натанович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Коханенко Андрей Павлович  
  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Грибенюков Александр Иванович

Ведущая организация: Обнинский филиал государственного научного  
центра Российской Федерации «Научно-  
исследовательский физико-химический  
институт имени Л.Я. Карпова»

Защита состоится 24 июня 2010 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 в ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 34 а.

Автореферат разослан 12 мая 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212.267.07,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



И.В. Ивонин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Кристаллы GaSe являются типичной слоистой структурой, основанной на ковалентно-ионном и ван-дер-ваальсовом типах химической связи, и, как следствие, обладают высокой анизотропией свойств. По совокупности свойств GaSe находится в числе лучших нелинейно-оптических материалов ИК-диапазона. В полупроводниковой технологии GaSe используется как буферный слой при выращивании эпитаксиальных структур с рассогласованными параметрами решеток. Низкое оптическое поглощение в совокупности с нелинейными свойствами GaSe обуславливает востребованность этих кристаллов в бурно развивающейся нелинейной оптике и спектроскопии терагерцового диапазона, в частности, для создания эффективных генераторов и электрооптических детекторов терагерцового излучения для установок импульсной терагерцовой спектроскопии (ИТС).

С другой стороны, вследствие слоистой структуры кристаллы GaSe обладают низкой твердостью и склонностью к микрорасслоению. Это делает практически невозможной механическую резку и полировку рабочих поверхностей образцов под углами к оптической оси и приводит к увеличению оптических потерь в кристалле. Устранение указанных недостатков позволило бы значительно улучшить эксплуатационные характеристики кристаллов GaSe. Для решения этой проблемы помимо совершенствования технологии выращивания монокристаллов можно рассмотреть легирование. На момент начала выполнения работы было известно о результатах Фернелиуса с соавторами [1], которые впервые исследовали легирование кристаллов GaSe непосредственно с целью увеличения механической прочности и твердости. Было показано, что при легировании In кристаллы селенида галлия приобретают большую твердость и при этом не теряют своих оптических свойств, а нелинейная восприимчивость возрастает до 75 пм/В.

Выяснение причины устойчивого типа проводимости и факторов, препятствующих получению кристаллов GaSe с уменьшенными концентрациями дефектов и собственных носителей заряда, имеет важное значение для оптических применений GaSe в терагерцовом диапазоне. При этом ростовой GaSe обладает устойчивым р-типом проводимости с концентрацией свободных дырок  $10^{15}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и высокой плотностью собственных дефектов решетки, в частности, плотность дислокаций в них достигает значений до  $10^9$  см<sup>-2</sup>. Устойчивый р-тип проводимости GaSe связывают с дефектностью ростового материала, при этом до настоящего времени отсутствовали данные по значениям уровня зарядовой нейтральности (УЗН) в GaSe, представление о котором широко используется

для анализа свойств других кристаллов и построения диаграмм границ раздела [2, 3].

Указанные обстоятельства с учетом набора свойств GaSe для практических применений, наличия базовой технологии получения монокристаллов GaSe в лаборатории полупроводникового материаловедения ОСП «СФТИ ТГУ» и возможности модифицирования свойств селенида галлия путем легирования изовалентными примесями делают актуальными цели и задачи настоящего исследования.

**Цель работы.** Целью настоящей работы являлось исследование электронных и оптических свойств кристаллов GaSe, имеющих значение для применений в нелинейной оптике и полупроводниковой технологии, а также исследование возможностей их модифицирования путем легирования изовалентными примесями In, Al, S, Te.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное исследование оптических, электрофизических и механических свойств твердых растворов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  в зависимости от состава.
2. Расчет уровня зарядовой нейтральности  $\epsilon$ -GaSe в основном состоянии, в условиях гидростатического и двухосного напряжения растяжения/сжатия в базальной плоскости GaSe. Анализ свойств ростового GaSe, энергетических диаграмм межфазных границ GaSe/металл, GaSe/полупроводник на основе выполненных расчетов и экспериментальных данных.
3. Экспериментальное исследование спектральных зависимостей комплексных показателей преломления, эффективностей генерации и электрооптического детектирования терагерцового излучения в кристаллах GaSe,  $GaSe_{1-x}S_x$  и  $GaSe_{1-x}Te_x$ .

**Методы исследования.** Для характеристики физических свойств материала использованы методики измерения электропроводности и эффекта Холла (метод Ван-дер-Пау), фотопроводимости, микро- и нанотвердости, оптического пропускания, рентгеноструктурного анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии. При исследованиях параметров нелинейно-оптических кристаллов в терагерцовом диапазоне применялась импульсная терагерцовая спектроскопия с временным разрешением (THz-TDS); соответствующая часть работы выполнялась в МЛЦ МГУ, г. Москва. Для проведения квантовомеханических расчетов использовались пакеты программ, реализующие метод псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности. Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ-Syberia (ТГУ, г. Томск).

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Растворение в кристаллической матрице GaSe изовалентных элементов Al, S и Te приводит к уменьшению проводимости

исходного материала за счет генерации собственных дефектов с глубокими электронными состояниями. В исследованных твердых растворах  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  электрофизические параметры малочувствительны к концентрации In.

2. Микротвердость твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}(\text{In}_x, \text{Al}_x)\text{Se}$  и  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$  с увеличением  $x$  до  $\approx 0,035$  увеличивается  $\approx$  в 2 раза за счет возникновения напряжений в решетке, встраивания примесей в межслоевое пространство или образования микровключений.
3. Энергетическое положение уровня зарядовой нейтральности GaSe соответствует  $E_v+0,8$  эВ, что является причиной закрепления уровня Ферми в нижней половине запрещенной зоны ростового GaSe вследствие его дефектности и определяет устойчивый p-тип проводимости GaSe и твердых растворов на его основе, а также определяет высоты барьеров металл/GaSe и разрывы энергетических зон полупроводниковых гетеропар с участием GaSe.
4. На основе экспериментальных измерений показателей преломления для излучения, поляризованного параллельно оптической оси GaSe, в диапазоне частот 0,2 - 3,2 ТГц показано, что значение двулучепреломления GaSe в терагерцовом диапазоне частот существенно больше, чем это следует из известных интерполяционных соотношений, и составляет порядка 0,8.

**Достоверность результатов диссертационной работы** обеспечена: использованием комплекса надежных экспериментальных методов исследования и аппаратуры; хорошим совпадением расчетных и экспериментальных результатов; применением надежных и многократно протестированных программных пакетов; применением современных методов исследования.

#### **Научная новизна:**

1. Выполнены комплексные исследования спектров оптического пропускания, механических и электрофизических свойств твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}(\text{In}_x, \text{Al}_x)\text{Se}$  и  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$  в зависимости от состава.
2. Впервые выполнены расчеты энергетического положения уровня зарядовой нейтральности, а также важнейших межзонных переходов и структурных параметров решетки GaSe в основном состоянии и при внешнем гидростатическом и двухосном напряжении сжатия/растяжения, перпендикулярном гексагональной оси кристалла.
3. Экспериментально определены показатели преломления GaSe в терагерцовом диапазоне спектра; исследованы процессы

электрооптического детектирования и генерации терагерцового излучения в кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$ .

#### **Научная ценность работы:**

1. Выявлены закономерности в изменении электрофизических, оптических и механических свойств твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}(\text{In}_x, \text{Al}_x)\text{Se}$  и  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$  в зависимости от их состава.
2. Определено энергетическое положение уровня зарядовой нейтральности и оценены барические коэффициенты основных межзонных переходов и УЗН в  $\epsilon\text{-GaSe}$  при двухосном напряжении растяжения/сжатия, перпендикулярном гексагональной оси кристалла.
3. Выявлено соответствие расчетных энергетических диаграмм межфазных границ  $\text{GaSe}/\text{металл}$  и  $\text{GaSe}/\text{полупроводник}$ , построенных в рамках модели закрепления уровня Ферми вблизи уровня зарядовой нейтральности  $\text{GaSe}$ , с экспериментальными данными.
4. Определены спектральные зависимости коэффициентов преломления и поглощения кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$  в терагерцовом диапазоне спектра.

#### **Практическая значимость результатов работы:**

1. Определены условия легирования  $\text{GaSe}$  изовалентными примесями, позволяющие целенаправленно изменять свойства материала: электрофизические свойства, твердость, область оптической прозрачности.
2. Показано, что закрепление уровня Ферми вблизи уровня зарядовой нейтральности  $E_v+0,8$  эВ  $\text{GaSe}$  определяет устойчивый  $p$ -тип проводимости дефектного ростового материала, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования ростовой технологии для получения малодефектного материала.
3. Показано, что особенности межфазных границ  $\text{GaSe}$  определяются закреплением уровня Ферми на интерфейсе вблизи уровня зарядовой нейтральности  $E_v+0,8$  эВ, что позволяет а priori рассчитать высоту барьера  $\text{GaSe}/\text{металл}$  и разрывы зон в полупроводниковых гетеропарах с участием  $\text{GaSe}$ .
4. Полученные коэффициенты давления для межзонных переходов, уровня зарядовой нейтральности и структурных параметров  $\text{GaSe}$  могут быть использованы при оценках механических напряжений на гетерограницах, а также при насыщении кристаллов  $\text{GaSe}$  примесями или дефектами структуры.
5. Экспериментально найденное высокое значение двулучепреломления кристаллов  $\text{GaSe}$  определяет перспективность использования данного материала для создания фазовращателей в терагерцовом диапазоне.

6. Установлено, что образование твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}(\text{S}_x, \text{Te}_x)$  приводит к уменьшению эффективности генерации терагерцового излучения путем оптического выпрямления фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера ( $\lambda=790$  нм,  $\tau=80$  фс) и электрооптического детектирования по сравнению с исходным кристаллом GaSe в диапазоне частот 0,2 - 3,2 ТГц.

**Использование результатов работы.** Результаты диссертационной работы используются при планировании технологических экспериментов в лаборатории полупроводникового материаловедения ОСП «СФТИ ТГУ», а также были использованы при выполнении проектов МНТЦ # 2462p «Монокристаллы селенида галлия: выращивание и легирование изовалентными примесями» (2002–2004 гг.), РФФИ (07-02-92001 ННС\_a) и ННС Тайваня (96WFA0600007) «Исследование процессов генерации терагерцового излучения в легированных кристаллах GaSe» (2007-2010 гг.).

**Личный вклад автора.** При получении результатов данной работы автором внесен существенный вклад, состоящий в следующем: участие в постановке задач; проведение экспериментов и численных расчетов; обработка и интерпретация результатов экспериментов и расчетов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях, семинарах, симпозиумах:

IX Росс. конф. по физике полупроводников (Новосибирск, 2009); 34th Int. Conf. on Infrared Millimeter and Terahertz Wave (Busan, Korea, 2009); IX Междунар. конф. «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (Томск, 2006); Междунар. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); VII Междунар. школа-семинар молодых ученых «Актуальные проблемы физики, технологий и инновационного развития» (Томск, 2005); Materials Research Society Fall meeting (Boston, MA, USA, 2005); 9th Korean-Russian Int. Symp. on Science & Technology (Novosibirsk, 2005); The 7th Russian-Chinese Symp. on Laser Physics and Laser Technologies (Tomsk, 2004); Materials Research Society Fall meeting (Boston, MA, USA, 2004); IX Российской научной студенческой конф. «Физика твердого тела» (Томск, 2004); Междунар. конф. «Современные проблемы физики и высокие технологии», посвященной 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ (Томск, 2003); The 3-rd Int. Symp. on Laser and NLO Materials (Keystone, Colorado, USA, 2003).

Выполнение работ по теме исследований поддерживалось грантом INTAS Young Scientist Fellowship № 05-109-4603 «First principles study of transition-metal doped chalcopyrites for spintronic applications: characterization and design» (2006-2008 гг.), совместным грантом РФФИ и Администрации Томской области «Исследование электрооптического эффекта и эффекта оптического

выпрямления в нелинейно-оптических кристаллах твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  - потенциальных материалах для создания высокоэффективных излучателя и приемника терагерцового излучения» (№ 09-02-99036-р\_офи) (2009-2011 гг.), проектом в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, мероприятие 1.1, № госконтракта 02.740.11.0444 «Оптические системы на основе лазеров с дискретной и плавно перестраиваемой частотой излучения, оптических преобразователей и сверхскоростных полупроводниковых фотодетекторов и их технологические применения» (2009-2011 гг.). Исследования выполнены в рамках ведущей научной школы России (Грант Президента РФ НШ-4297.2010.2) «Исследование физических процессов в молекулярных и атомных системах, создание на их основе оптических и лазерных сред, нелинейных кристаллов и фоточувствительных структур».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе в рецензируемых журналах – 3, из них в журналах из списка ВАК - 2; в сборниках материалов международных и всероссийских конференций – 10.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 118 страницах, проиллюстрирована 14 таблицами и 79 рисунками, содержит введение, 4 главы, заключение и список цитируемой литературы, состоящий из 122 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследований, указаны методы исследований, отмечены научная новизна и практическая ценность результатов работы, обоснованы достоверность полученных данных, личный вклад автора, структура диссертации, апробация и публикация результатов работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен краткий обзор литературных данных по исследованию физических свойств и применениям GaSe. Описаны фазовая диаграмма системы Ga-Se и технологии получения монокристаллов, особенности химической связи в GaSe, симметрии кристаллических решеток его различных политипов, проведен анализ известных дисперсионных уравнений для показателей преломления GaSe в ИК- и терагерцовом диапазонах. Систематизированы данные по влиянию легирования химическими примесями на электрофизические, оптические и механические свойства GaSe, а также по выявленным примесным уровням в запрещенной зоне.

Во второй части главы дан обзор применений кристаллов GaSe в параметрических преобразователях частоты лазерного излучения в ИК-



диапазоне. Рассмотрены свойства генераторов терагерцового излучения на основе оптического выпрямления фемтосекундных импульсов и электрооптических детекторов терагерцового излучения, реализованных в GaSe. По результатам литературного обзора сформулированы выводы, цель и задачи исследований.

**Во второй главе** приведены результаты исследований электрофизических, оптических, фотоэлектрических и механических свойств твердых растворов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$ , выращенных методом Бриджмена из расплавов с содержаниями атомов In, Al, S, Te в диапазоне 0,01–3 масс. % (для  $GaSe_{1-x}S_x$  - до 10 масс. % ( $x=0,4$ )). Концентрация примеси в ат. % связана с концентрациями в масс. % согласно соотношениям

$$C = \frac{1}{2} \frac{x_{In,Al} (A_{Ga} + A_{Se})}{A_{In,Al} (1 + x_{In,Al} (\frac{A_{Ga}}{A_{In,Al}} - 1))} \times 100\% \quad \text{и} \quad C = \frac{1}{2} \frac{x_{S,Te} (A_{Ga} + A_{Se})}{A_{S,Te} (1 + x_{S,Te} (\frac{A_{Se}}{A_{S,Te}} - 1))} \times 100\%.$$

Здесь  $x_{In,Al} \cdot 100\%$ ,  $x_{S,Te} \cdot 100\%$  - концентрация примеси In, Al и S, Te в масс. %,  $A_{Ga}$ ,  $A_{Se}$ ,  $A_{In,Al}$ ,  $A_{S,Te}$  - атомные массы Ga, Se, In, Al и S, Te соответственно.

В начале главы кратко описаны основные использованные экспериментальные методики. Представлены зависимости электрофизических параметров твердых растворов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  от состава (Табл. 1).

Таблица 1. Электрофизические параметры твердых растворов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  (численные значения приведены для максимальных исследованных значений  $x$ ).

Кристалл	GaSe	$Ga_{1-x}In_xSe$	$Ga_{1-x}Al_xSe$	$GaSe_{1-x}S_x$	$GaSe_{1-x}Te_x$
Тип проводимости	p	p	p	p	p
Поведение электрофизических параметров	-	$\sigma \downarrow \uparrow, \mu \downarrow \uparrow, \rho \downarrow \uparrow$	$\sigma \downarrow$	$\sigma \downarrow, \mu \downarrow, \rho \downarrow$	$\sigma \downarrow, \mu \downarrow, \rho \downarrow$
$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$ $-1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$ (для 3 масс. %) $2 \cdot 10^{-10} - 10^{-8}$
$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{ с}$	20-23	20	-	9	13 (для 3 масс. %)
$\rho, \text{ см}^{-3}$	$(1,5) \cdot 10^{15}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	-	$1 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{13}$ (для 3 масс. %)

Для анализа данных измерений эффекта Холла применена аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения электронейтральности в

рамках одноуровневой модели (Рис. 1.). Описаны измерения спектральных зависимостей фотопроводимости и термостимулированных токов, на основе которых выявлен ряд примесных уровней в запрещенной зоне кристаллов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  (Рис. 2.).

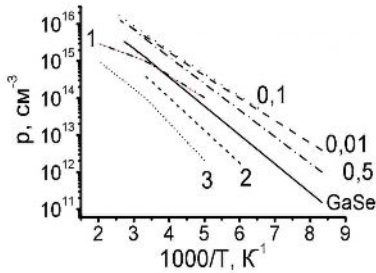


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации дырок в  $GaSe:S$  в зависимости от содержания  $S$  в расплаве (масс. %).

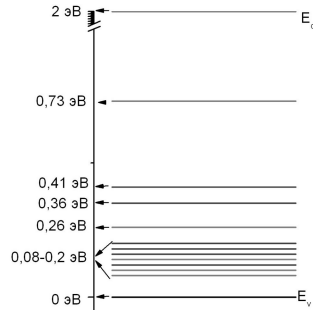


Рис. 2. Энергетические положения выявленных щелевых состояний в кристаллах  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$ .

Приведены данные измерений оптического поглощения в кристаллах  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  в районе края собственного поглощения и в области спектральной прозрачности; определены области спектральной прозрачности, которые со стороны длинных волн ограничены двухфононным поглощением, а со стороны коротких волн – краевым поглощением, а также оценены коэффициенты поглощения в указанных кристаллах (Табл. 2.). Расчет ширины запрещенной зоны по спектрам краевого поглощения с учетом прямых переходов показал увеличение  $E_g$  в  $GaSe_{1-x}S_x$  с ростом концентрации атомов  $S$  (Рис. 3.), а в кристаллах  $GaSe_{1-x}Te_x$  - уменьшение  $E_g$  на фоне значительного разброса экспериментальных значений в  $GaSe_{1-x}Te_x$ .

Таблица 2. Особенности спектров оптического поглощения твердых растворов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$ .

Кристалл	Диапазон прозрачности	Коэффициент поглощения
$GaSe$	0,62-18 мкм	$< 0,1 \text{ см}^{-1}$
$Ga_{1-x}In_xSe$	0,62-18 мкм	$0,1-2,6 \text{ см}^{-1}$
$Ga_{1-x}Al_xSe$	0,62-17 мкм	$10 \text{ см}^{-1}$
$GaSe_{1-x}S_x$	0,55-16 мкм	$< 0,1 \text{ см}^{-1}$
$GaSe_{1-x}Te_x$	0,67-18 мкм	$3-4 \text{ см}^{-1}$

Для сравнения значений микротвердости кристаллов  $Ga_{1-x}(In_x, Al_x)Se$  и  $GaSe_{1-x}(S_x, Te_x)$  проведены их испытания на микротвердомере ПМТ-3 (Рис. 4.). Установлено, что независимо от атомных размеров, введение

изовалентных примесей In, Te и S приводит к росту микротвердости кристаллов GaSe.

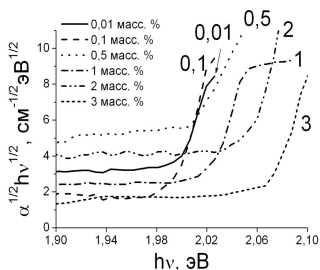


Рис. 3. Спектры краевого поглощения GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (300 К).

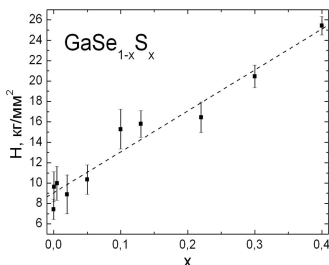


Рис. 4. Зависимость микротвердости для поверхности (0001) GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> от концентрации серы в расплаве.

Приведены данные испытаний на нанотвердость на приборе «Nano Hardness Tester» фирмы CSEM. По данным измерений определены значения твердости, твердости по Виккерсу и модуля Юнга, для GaSe эти параметры равны 1,58 ГПа, 149,79 и 22,67 ГПа соответственно, для GaSe<sub>0,6</sub>S<sub>0,4</sub> - 5,85 ГПа, 552,32, 29,11 ГПа соответственно. Далее приведены микрофотографии поверхностей торцевых срезов кристаллов твердых растворов GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> различной твердости, а также результаты исследований синтезированного и перекристаллизованного GaSe с помощью электронной микроскопии.

В конце главы описаны эксперименты по отжигу кристаллов GaSe в парах серы, который проводился с целью исследования возможностей получения просветляющих покрытий и легирования селенида галлия серой путем диффузии из паровой фазы. Предварительный расчет изменений энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) для возможных химических реакций в ампуле при отжиге GaSe в парах серы показал, что наибольшие по модулю значения  $\Delta G$  наблюдаются для реакции  $2\text{GaSe} + 3/2\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{Se}_2(\text{г})$ . Образование поликристаллической пленки Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и выделение газообразного селена в ампуле показали проведенные эксперименты при температурах отжига 500 °С, 650 °С и 850 °С.

**В третьей главе** описаны результаты расчетов электронных спектров, УЗН (CNL) (Рис. 5.) и структурных параметров (Рис. 6.)  $\epsilon$ -GaSe в основном состоянии, а также в условиях гидростатического сжатия до 5 ГПа и двухосного напряжения сжатия/растяжения перпендикулярно гексагональной оси до  $\pm 3$  ГПа. На основе данных расчетов проведен анализ электрофизических свойств ростового материала, энергетических диаграмм межфазных границ GaSe/полупроводник и GaSe/металл. Расчеты проведены с помощью пакета Abinit, реализующего метод псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности. УЗН рассчитан с использованием трех различных моделей, известных в литературе: модели изотропной

энергетической щели  $CNL \equiv \langle E_G \rangle / 2$  (1), модели Степанова  $\partial G_0(E, CNL) / \partial E = 0$  (2) [2], модели наиболее глубокого состояния  $\partial^2 G_0(E, CNL) / \partial E^2 = 0$  (3) [3] (Табл. 3.), здесь  $G_0$  - усредненная по объему элементарной ячейки кристалла функция Грина.

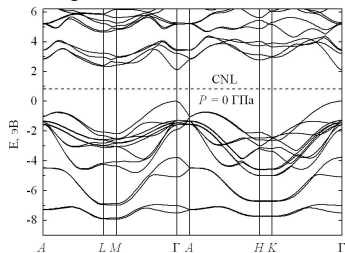


Рис. 5. Электронный спектр  $\epsilon$ -GaSe при  $P=0$  ГПа; пунктирная линия - положение уровня CNL, усредненного по результатам расчетов Табл. 3.

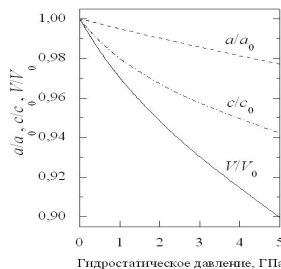


Рис. 6. Изменение структурных параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V_0$   $\epsilon$ -GaSe при гидростатическом сжатии.

Таблица 3. Расчетные значения положения УЗН в  $\epsilon$ -GaSe при нулевом давлении, полученные на основе моделей 1-3, и его среднее значение  $\langle CNL \rangle$  (отсчет относительно потолка валентной зоны GaSe, эВ.)

CNL (1)	CNL (2)	CNL (3)	$\langle CNL \rangle$
0,84	0,75	0,89	0,83

Исследовано воздействие гидростатического давления и двухосного напряжения растяжения и сжатия перпендикулярно гексагональной оси кристалла на структурные параметры, электронное строение GaSe и положение УЗН. Растяжение или сжатие в базальной плоскости при малом напряжении приводит к почти одинаковому по модулю изменению параметров  $a/a_0$  и  $c/c_0$ . При гидростатическом сжатии объем элементарной ячейки уменьшается с давлением гораздо быстрее, чем при двухосном сжатии. Полученные зависимости обусловлены высокой сжимаемостью GaSe вдоль гексагональной оси из-за сравнительно слабого взаимодействия между отдельными слоями GaSe, что приводит к быстрому уменьшению расстояния между ними под нагрузкой. Из нелинейного вида зависимости  $c/c_0(P)$  следует, что по мере сближения слоев с ростом давления происходит уменьшение сжимаемости материала. Рост сопротивления сжатию вдоль оси  $c$  можно связать с увеличением роли межатомных взаимодействий в пределах кристаллических слоев GaSe при дальнейшем увеличении механической нагрузки.

Выполнены расчеты зонной структуры и положения уровня CNL в зависимости от давления и двухосного напряжения (Рис. 7). Установлено, что с ростом давления кристалл GaSe становится непрямозонным, что согласуется с экспериментальными результатами. Рассчитаны коэффициенты давления для межзонных переходов и уровня CNL для обоих типов внешнего напряжения. По аналогии с GaSb, ZnO, InN и другими полупроводниками, устойчивый *p*-тип проводимости GaSe может быть обусловлен положением уровня CNL в нижней половине запрещенной зоны данного соединения, что

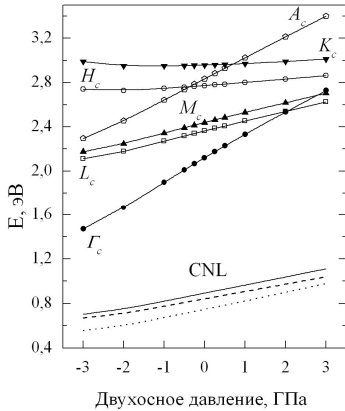


Рис. 7. Положение нижнего уровня зоны проводимости  $\epsilon$ -GaSe в точках высокой симметрии в зависимости от двухосного напряжения растяжения и сжатия. Пунктирной, точечной и сплошной линиями изображены результаты расчета уровня CNL в моделях (1), (2), (3) соответственно. Отсчет энергий относительно потолка валентной зоны  $\epsilon$ -GaSe.

$S = 1/[1+0,1(\epsilon_\infty-1)^2]$ , которое учитывает экранирование интерфейсного диполя полупроводником. Здесь  $\epsilon_\infty^{\text{eff}} = (\epsilon_\infty + \epsilon_\infty)/2 = 6,55$  – эффективное значение высокочастотной диэлектрической проницаемости GaSe, что дает  $S \approx 0,24$ . Оценки показали неплохое соответствие расчета и эксперимента (Рис. 8) .

вызывает сдвиг уровня Ферми в направлении CNL при наличии в ростовом материале структурных дефектов. Это, по-видимому, определяет сложность получения кристаллов GaSe *n*-типа проводимости за счет легирования материала химическими примесями.

На основе рассчитанного положения УЗН проанализированы экспериментальные значения высот энергетических барьеров металл/GaSe в предположении о закреплении уровня Ферми вблизи  $\text{CNL} = E_v + 0,8$  эВ с учетом интерфейсного диполя, создаваемого металлом в соответствии с эмпирическим выражением  $\phi_{\text{bs}}^p = E_g - [S(\Phi_m - \text{CNL}^{\text{abs}}) + (\text{CNL}^{\text{abs}} - A)]$ , где  $\Phi_m$  – работа выхода электрона из металла,  $A = 3,6$  эВ – электронное средство GaSe,  $\langle \text{CNL}^{\text{abs}} \rangle = 4,8$  эВ дано в абсолютной шкале энергий. В реальных структурах,  $0 < S < 1$ , и для численной оценки параметра  $S$  используется эмпирическое соотношение

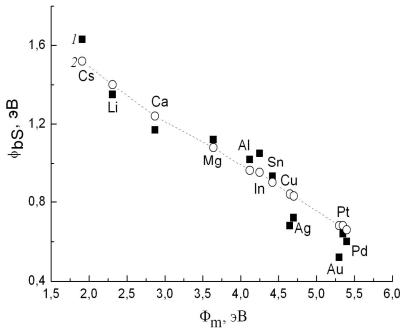


Рис. 8. Экспериментальные данные [4-9] (квадратики) и оценочные данные (кружки, соединенные прерывистой линией) высоты барьера  $\Phi_{bs}^p$  металл/ $\epsilon$ -GaSe, рассчитанные с учетом  $CNL = E_v + 0,8$  эВ. (Отсчет относительно потолка валентной зоны  $\epsilon$ -GaSe, эВ).

GaSe(0001)/Si(111) с учетом несоответствия постоянных решеток GaSe и Si  $\sim 2,5\%$  и экспериментальных данных по восстановлению постоянной решетки в пленке GaSe в пределах около  $d \sim 1,2$  нм. Оценки с учетом значений напряжений растяжения параметра  $a$  в GaSe показали, что значения разрывов зон проводимости и валентных для структуры GaSe/Si близки  $\Delta E_v \sim 0,3 \pm 0,2$  эВ и  $\Delta E_c \sim 0,35 \pm 0,2$  эВ.

**В четвертой главе** описаны основные принципы импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением, а также нелинейно-оптические свойства одноосных оптически отрицательных кристаллов GaSe. Представлены результаты исследований диэлектрических свойств GaSe, GaSe $_{1-x}$ S $_x$  и GaSe $_{1-x}$ Te $_x$  в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц с помощью импульсной терагерцовой спектроскопии.

Впервые экспериментально определены показатели преломления для излучения, поляризованного параллельно оптической оси GaSe, в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц, что стало возможным благодаря наличию специально изготовленного образца GaSe, с рабочей поверхностью, ориентированной перпендикулярно плоскостям слоев. Путем поворота такого кристалла по азимутальному углу обеспечивалось распространение как только обыкновенной или необыкновенной терагерцовой волн, так и их обеих одновременно. В кристаллах GaSe обнаружено двулучепреломление ( $B = n_o - n_e \approx 0,8$ ) в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц (Рис. 9.), значение которого превосходит известные в литературе данные, полученные на основе экспериментальных значений углов синхронизма для параметрических

В заключительной части главы проанализированы имеющиеся в литературе данные по разрывам зон в гетеропарах GaSe/Si, GaSe/CdSnP $_2$  в предположении закрепления уровня Ферми вблизи уровня CNL, в рамках которого для разрывов зон в полупроводниковой гетеропаре a/b можно записать  $\Delta E_c = (EA_a - CNL_a^{abs}) - (EA_b - CNL_b^{abs}) + S(CNL_a^{abs} - CNL_b^{abs})$ , где параметр  $S$  рассчитывается для более широкозонного полупроводника, а значение CNL берется относительно потолка валентной зоны полупроводника. Также проанализированы имеющиеся экспериментальные данные по разрывам зон для структуры

процессов преобразования частоты лазерного излучения в GaSe. В GaSe обнаружен пик фононного поглощения на частоте 0,59 ТГц для случая  $\vec{E} \perp \vec{c}$ . Указанный пик не наблюдался при поляризации терагерцового излучения  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , а также для кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Все исследованные кристаллы обладали высокой прозрачностью ( $\alpha \sim 5 \text{ см}^{-1}$ ) и низкой дисперсией в терагерцовом диапазоне (Рис. 9.). Представлены экспериментальные зависимости эффективностей процессов электрооптического детектирования и оптического выпрямления от длины волны накачки, углов падения лазерного излучения ( $\theta$ ) и азимутальных углов ( $\varphi$ ). Максимальная эффективность генерации терагерцового излучения в GaSe в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц наблюдалась при углах падения  $\theta \sim 45^\circ$  при ее-типе взаимодействия.

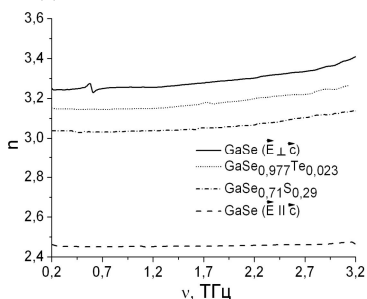


Рис. 11. Спектральные зависимости показателей преломления GaSe для случаев  $\vec{E} \perp \vec{c}$  (no) и  $\vec{E} \parallel \vec{c}$  (ne).

выражается как 3,08/2,32/1 для кристаллов GaSe, GaSe<sub>0,71</sub>S<sub>0,29</sub>, GaSe<sub>0,994</sub>Te<sub>0,006</sub> соответственно, в случае детекторов - 18,25/10,63/1/11,82 для кристаллов GaSe, GaSe<sub>0,71</sub>S<sub>0,29</sub>, GaSe<sub>0,994</sub>Te<sub>0,006</sub>, ZnTe соответственно. Для модельного описания процессов генерации терагерцового излучения при оптическом выпрямлении фемтосекундных импульсов и электрооптического детектирования терагерцового излучения в кристаллах GaSe использован подход, предложенный в [10]. Получено соответствие расчетных и экспериментальных спектральных форм. Отмечено, что влияние на указанные спектральные формы свойств материала, которые определяют условия синхронизма, заложенные в описанные модельные соотношения, растет с увеличением толщины образцов по отношению к длине когерентности.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Легирование изовалентными примесями Al, S и Te приводит к росту удельного сопротивления GaSe вследствие образования глубоких дефектных состояний вблизи  $E_v+0,26$  эВ,  $E_v+0,35$  эВ,  $E_v+0,41$  эВ,  $E_v+0,73$  эВ. В случае Al также возможно образование высокоомных

Проведено экспериментальное сравнение эффективностей процессов оптического выпрямления фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера ( $\lambda=790$  нм,  $\tau=80$  фс) и электрооптического детектирования терагерцового излучения в кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  различного состава в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц при ее-типе взаимодействия. Полученные результаты: в случае генераторов отношение эффективностей

областей вблизи включений Al. Выявлено слабое влияние примеси In на удельное сопротивление GaSe, обусловленное уменьшением ширины запрещенной зоны  $Ga_{1-x}In_xSe$  с ростом содержания In ( $E_g(GaSe)=2,05$  эВ >  $E_g(InSe)=1,25$  эВ).

2. Легирование GaSe изовалентными примесями приводит к сдвигу фундаментальной полосы поглощения в высокоэнергетическую область для S, а для примесей Te, In, наоборот, - к сдвигу фундаментальной полосы в низкоэнергетическую область, что вызвано изменениями ширины запрещенной зоны кристаллов. При этом отмечается сохранение оптической прозрачности для твердых растворов  $GaSe_{1-x}S_x$  и значительное ухудшение оптического качества материала в области прозрачности при легировании примесями Te, In и особенно Al, предположительно вследствие дополнительного рассеяния света включениями Al.
3. Введение изовалентных примесей In, Te и S в процессе синтеза GaSe для перекристаллизации методом Бриджмена приводит к росту микротвердости кристаллов на ~ 100 % при концентрациях легирующих примесей до 3 масс. %, при этом в случае введения Al такое увеличение микротвердости достигается уже при концентрации 0,5 масс. %. Повышение микротвердости GaSe при легировании может быть вызвано встраиванием изовалентных примесей в межслоевое пространство решетки GaSe (интеркаляцией), а в случае примеси Al - образованием включений.
4. Отжиг GaSe в парах S формирует в приповерхностном слое поликристаллическую пленку на основе микрокристаллитов GaSe,  $Ga_2O_2$ ,  $Ga_2S_3$ , что вызывает рост поверхностной микротвердости материала при  $T_{отж} > 650^{\circ}C$  до ~ 600% по отношению к исходному кристаллу GaSe.
5. Устойчивый *p*-тип проводимости GaSe обусловлен закреплением уровня Ферми в нижней половине запрещенной зоны вблизи уровня зарядовой нейтральности  $E_v+0,8$  эВ данного соединения вследствие высокой дефектности ростового материала. Этим же определяется высота барьеров металл/GaSe и разрывы энергетических зон гетеропар с участием GaSe.
6. Получены зависимости структурных параметров решетки и барьерные коэффициенты межзонных энергетических зазоров  $dE_g^{dir}/dp = -64,3$  мэВ/ГПа и  $dE_g^{indir}/dp = -179,1$  мэВ/ГПа при гидростатическом давлении и при механическом двухосном напряжении растяжения/сжатия в плоскости (0001)  $dE_g^{dir}/dp = 217,8$  мэВ/ГПа и  $dE_g^{indir}/dp = 90,5$  мэВ/ГПа в  $\epsilon$ -GaSe. Вычислены значения барьерного коэффициента уровня зарядовой нейтральности GaSe при гидростатическом давлении  $-131,6$  мэВ/ГПа и двухосном напряжении растяжения/сжатия в плоскости (0001)  $71,2$  мэВ/ГПа.



7. Впервые проведенные экспериментальные исследования показателей преломления для излучения, поляризованного параллельно оптической оси GaSe, в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц показали, что кристаллы GaSe обладают большим двулучепреломлением  $B \sim 0,8$ , чем это следует из известных в литературе дисперсионных уравнений для показателей преломления в данном материале.
8. По эффективности генерации терагерцового излучения путем оптического выпрямления фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера ( $\lambda=790$  нм,  $\tau=80$  фс) и электрооптического детектирования терагерцового излучения в диапазоне частот 0,2-3,2 ТГц твердые растворы  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  незначительно уступают GaSe, но при этом они обладают улучшенными механическими свойствами.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Voevodin, V.G. Large single crystals of Gallium Selenide: Growing, Doping by In and characterization/ V.G. Voevodin, O.V. Voevodina, S.A. Berezная, Z.V. Korotchenko, A.N. Morozov, S.Yu. Sarkisov, N.C. Fernelius, J.T. Goldstein // Opt. Mat. - 2004. - V. 26 - P. 495-499.
2. Саркисов, С.Ю. Выращивание и оптические параметры кристаллов GaSe:Te / С.Ю. Саркисов, В.В. Атучин, Т.А. Гаврилова, В.Н. Кручинин, С.А. Березная, З.В. Коротченко, О.П. Толбанов, А.И. Чернышов// Изв. ВУЗов. Физика. – 2010. – т. 53. - № 4. – с. 21-26.
3. Саркисов, С.Ю. Влияние легирования изовалентными примесями VI группы S и Te на свойства монокристаллов GaSe/ С.Ю. Саркисов, А.Н. Морозов// Изв. ВУЗов. Физика. – 2006. - № 3 – Приложение. - С.198-199.
4. Sarkisov, S.Yu.  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  and  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Solid Solutions for Terahertz Generation and Detection / S.Yu. Sarkisov, M.M. Nazarov, A.P. Shkurinov, O.P. Tolbanov// Proc. of the 34th Intern. Conf. on Infrared Millimeter and Terahertz Wave (IRMMW-THz-2009) - Busan, Korea, 2009. - Paper M1A02.0370, IEEE catalog № CFPO9IMM-CDR ISBN 978-1-4244-5417.
5. Саркисов, С.Ю. Генерация и детектирование импульсного терагерцового излучения в кристаллах GaSe,  $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ / С.Ю. Саркисов, М.М. Назаров, О.П. Толбанов, А.П. Шкуринов// Материалы IX Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники'2009». – Новосибирск-Томск- 2009. - С. 39.
6. Воеводин, В.Г. Влияние легирования алюминием на оптические и электрофизические свойства селенида галлия/ В.Г. Воеводин, С.А. Березная, З.В. Коротченко, А.Н. Морозов, С.Ю. Саркисов, Н. Фернелиус// Современные проблемы физики и высокие технологии: Материалы межд. конф., посвященной 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ. – Томск.- 2003. - С. 94-97.

7. Sarkisov, S.Yu. Physical properties and frequency conversion with doped GaSe crystals// Proceedings of the 7th Russian-Chinese Symp. on Laser Physics and Laser Technologies. – Tomsk.- 2004. - P. 160-161.
8. Voevodin, V.G. Properties of gallium selenide doped with sulfur/ V.G. Voevodin, S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko, A.N. Morozov, S.Yu. Sarkisov, N.C. Fernelius, J.T. Goldstein// Progress in Compound Semiconductor Materials IV-Electronic and Optoelectronic Applications: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 829. - Warrendale, PA, USA.- 2005. - Paper B 9.3, P. 375-382.
9. Voevodina, O.V. Properties of gallium selenide doped with sulfur from melt and from gas phase/ O.V. Voevodina, A.N. Morozov, S.Yu. Sarkisov, S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko, D.E. Dikov// Proc. of the 9th Korean-Russian Intern. Symp. on Science & Technology (KORUS-2005). – Novosibirsk.- 2005. - P. 551-555.
10. Воеводин, В.Г. Свойства монокристаллов селенида галлия, легированных изовалентными примесями/ В.Г. Воеводин, С.А. Березная, З.В. Коротченко, Т.Д. Малиновская, А.Н. Морозов, С.Ю. Саркисов, Е.И. Сачкова, А.И. Чернышов// Материалы девятой международной конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (GaAs-2006). – Томск.- 2006. - С. 82-85.

### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V. et al.// Prog. Cryst. Growth and Charact. of Materials. – 1998. - Vol. 37. - P. 47-102.
2. Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Stepanov V.E.// Physica B. - 1995. - Vol. 212. - P. 429-435.
3. Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Kolin N.G.// Physica B. - 2004. – Vol. 348. – P. 213-225.
4. Kurtin S., Mead C.A.// J. Chem. Sol. – 1969. - Vol. 30. – P. 2007-2009.
5. Kurtin S.L., McGill T.C., Mead C.A.// Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 3. - № 10. – P. 3368–3379.
6. Кязым-заде А.Г., Губиев А.О., Тагиров В.И.// ФТП. – 1981. – т. 15. - № 1. – с. 173–175.
7. Hyang W.-C., Horng C.-T., Chen T.-M. et al.// Phys. Stat. Sol. C. – 2008. – Vol. 5. - № 10. – P. 3405-3409.
8. Hyang W.-C., Su S.-H., Hsu Y.-K. et al.// Superlattices and microstructures. – 2006. – Vol. 40. - P. 644-650.
9. Monch W., Kivelson S., Su W.-P. et al.// Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – P. 1899-1902.
10. Nazarov M.M., Makarova S.A., Shkurinov A.P. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92. - P. 021114-1-3.

Тираж 100 экз.  
Отпечатано в КЦ «Позитив»  
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а