ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 4 ФИЗИКА 2010

УДК 621.378.325

С.Ю. САРКИСОВ, В.В. АТУЧИН**, Т.А. ГАВРИЛОВА**, В.Н. КРУЧИНИН**, С.А. БЕРЕЗНАЯ*, З.В. КОРОТЧЕНКО*, О.П. ТОЛБАНОВ*, А.И. ЧЕРНЫШОВ**

ВЫРАЩИВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ GaSe:Te[1]

Проведена серия технологических экспериментов по выращиванию монокристаллов GaSe:Te методом Бриджмена – Стокбаргера. Исследованы микроморфология поверхности и механические свойства кристаллов с различным уровнем легирования. Получены спектральные зависимости комплексного показателя преломления с помощью эллипсометрии. Экспериментальные данные аппроксимированы в рамках модели Лоренца – Друде.

Ключевые слова: *выращивание кристаллов, эллипсометрия, селенид галлия, спектры поглощения, электронная микроскопия.*

Введение

Селенид галлия (GaSe) является одним из наиболее перспективных материалов для преобразования оптических частот в инфракрасном и терагерцовом диапазонах спектра [1–4]. По сравнению с другими известными нецентросимметричными халькогенидными кристаллами GaSe отличается высоким значением эффективного нелинейного коэффициента и значительным двулучепреломлением, что открывает широкие возможности для фазового согласования взаимодействующих световых волн [1, 4, 5]. Кристаллическая структура GaSe образуется системой гексагональных слоев атомов Ga и Se. Данные слои между собой связаны относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, в результате чего кристаллы GaSe характеризуются чрезвычайно высокой анизотропией физических характеристик, в частности оптических и механических параметров. Благодаря слабым межслоевым химическим связям кристаллы GaSe легко расслаиваются, что практически исключает их механическую обработку традиционными методами резки/полировки и позволяет реализовать единственную ориентацию нелинейно-оптических элементов с рабочими поверхностями, ориентированными перпендикулярно оптической оси и получаемыми методом отслаивания.

Известно, что оптические и другие физические характеристики оксидных кристаллов могут быть существенно модифицированы без потери оптического качества путем легирования атомами металлов или водородом [6–9]. Такой подход вполне применим и для улучшения механических свойств GaSe, в котором изовалентное замещение возможно как в катионной, так и в анионной подрешетках [2, 10–13]. Совокупность известных экспериментальных данных о параметрах ряда твердых растворов на основе GaSe позволяет заключить, что наиболее высокие уровни легирования при сохранении достаточно низкого оптического поглощения могут быть достигнуты в легированных кристаллах GaSe:In, GaSe:S и GaSe:Te. При этом система GaSe–GaTe изучена в наименьшей степени и потенциальные возможности модификации механических и оптических параметров монокристаллов GaSe:Te при выращивании из теллурсодержащих расплавов неясны. Поэтому данная работа посвящена выращиванию монокристаллов GaSe:Te и исследованию их морфологии, механических и оптических свойств.

Методы эксперимента

Кристаллы, исследованные в данной работе, выращивались по технологии, которая включала синтез соединения из элементарных компонентов в двухтемпературной горизонтальной печи и выращивание монокристаллов методом Бриджмена. Для синтеза GaSe использовались исходные компоненты высокой чистоты (99,9999 %). Вес загрузок составлял 100–150 г. Синтез осуществлялся в эвакуированных до 10^{-5} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Навеска галлия помещалась в от-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-02-90704-моб_ст и 09-02-99036-р_офи, а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.1, госконтракт № 02.740.11. 0444, и гранта Президента РФ НШ-4297.2010.2.

дельной лодочке, объем которой позволял вместить весь расплав синтезированного GaSe. Легирование кристаллов изовалентной примесью достигалось путем добавления различного количества Te в лодочку с галлием при синтезе соединения. Процесс синтеза включал три последовательных этапа, температурные режимы которых представлены на рис. 1, *а*. В условиях режима *1* реализуется эффективная возгонка атомов селена в паровую фазу и их взаимодействие с расплавом галлия, то есть обеспечивается синтез соединения GaSe при безопасном давлении паров селена в реакционной ампуле. Режим *2* обеспечивает гомогенизацию расплава, а в условиях режима *3* осуществляется охлаждение расплава и обеспечивается выращивание однородных крупноблочных слитков GaSe.

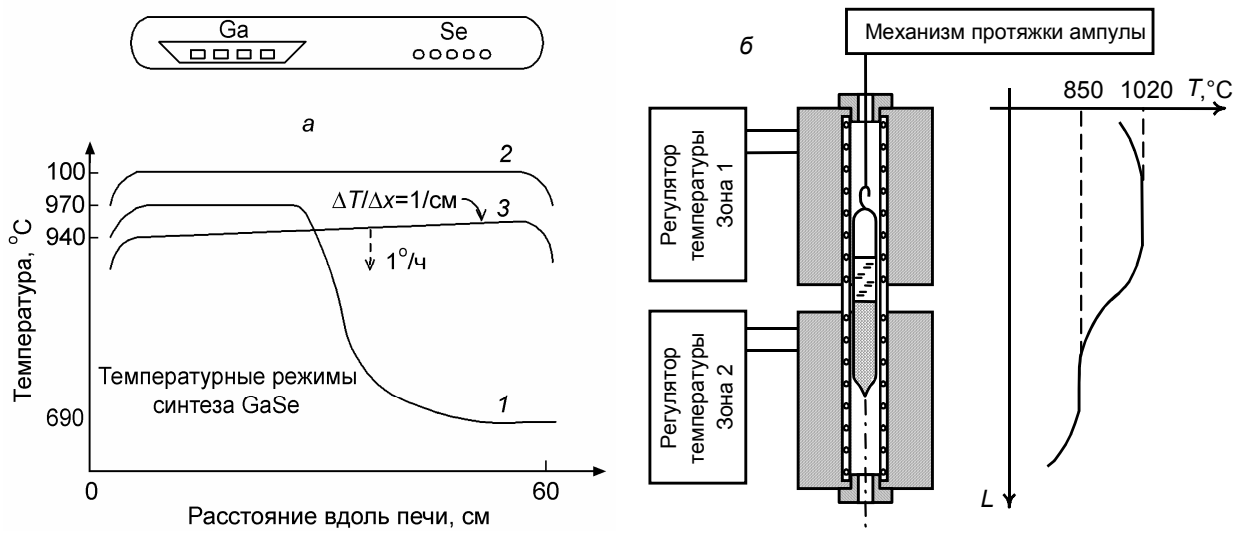

Рис. 1. Схемы реакционной ампулы для синтеза селенида галлия (*а*) и экспериментальной установки для выращивания кристаллов GaSe (*б*)

Схема экспериментальной установки и температурный профиль в печи для выращивания кристаллов GaSe методом Бриджмена – Стокбаргера представлены на рис. 1, *б*. Перекристаллизация синтезированного материала методом Бриджмена осуществлялась в эвакуированных кварцевых ампулах с внутренним диаметром 15–25 мм. Получение монокристаллов GaSe обеспечивается при использовании следующих температурно-временных условий: температура горячей зоны – 1010–1020 °C; градиент температуры на фронте кристаллизации – 10 град/см; скорость перемещения ампулы (скорость роста кристаллов) – 0,5–1 мм/ч (GaSe:Te) и 1–2 мм/ч (GaSe). Температура плавления GaSe составляла 942 °C, для системы Ga–Te температура плавления понизилась и составляла порядка 936 °C. После извлечения из ростовых контейнеров кристаллы GaSe раскалывались по плоскости спайности (001) на образцы разной толщины для последующих измерений их физических свойств. Было проведено шесть циклов выращивания монокристаллов GaSe:Te методом Бриджмена из расплавов с концентрациями примеси в диапазоне 0,01–3 мас. %. Номинальная концентрация примеси Te в ат. % может быть вычислена по формуле

$$C = \frac{1}{2}\frac{x_{\mathrm{Te}}(A_{\mathrm{Ga}} + A_{\mathrm{Se}})}{A_{\mathrm{Te}}\left(1 + x_{\mathrm{Te}}\left(\frac{A_{\mathrm{Se}}}{A_{\mathrm{Te}}} - 1\right)\right)} \cdot 100\ \%, \qquad (1)$$

где x_{Te} – массовая доля примеси Te в загрузке; A_{Ga}, A_{Se}, A_{Te} – атомные массы Ga, Se и Te соответственно.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3, включающем измерительный микроскоп и нагружающий механизм индентора (четырехгранной алмазной пирамидки с двугранным углом при вершине 136°).

Микроморфология образцов кристаллов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе LEO 1340. Контроль химического состава образцов GaSe:Te осуществлялся методом рентгеновского микроанализа (РМА).

Дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $k(\lambda)$ определялись с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан». Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов Ψ и Δ проводились в диапазоне длин волн λ = 250–900 нм. Спектральное разрешение прибора составляло 2 нм, время записи одного спектра не превышало 20 с, угол падения луча света на образец равнялся 70°. Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам. Решение обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонка спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ осуществлялись в соответствии с основным уравнением эллипсометрии

$$\mathrm{tg}\,\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}. \qquad (2)$$

Здесь R_p, R_s – комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, – зависят от оптических постоянных и толщин слоев. Для расчета дисперсионных зависимостей показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $k(\lambda)$ использовалась модель полубесконечной отражающей среды (изотропная подложка – воздух), при этом подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для m точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\left[\left(\Delta_{\mathrm{exp}} - \Delta_{\mathrm{calc}}\right)^2 + \left(\Psi_{\mathrm{exp}} - \Psi_{\mathrm{calc}}\right)^2\right]. \qquad (3)$$

В работе использовалась также подгонка $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ с использованием приближенной модели дисперсии, предложенной Лоренцом и Друде. Согласно этому приближению, зависимость диэлектрической функции от энергии фотона можно представить как

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty - \frac{E_{1\mathrm{D}}^2}{E^2 - i\cdot E_{2\mathrm{D}}\cdot E} + \sum_{n=1}^{m}\frac{A_n \cdot E_n^2}{E_n^2 - E^2 + i\cdot\Gamma_n\cdot E_n\cdot E}, \qquad (4)$$

где E – энергия фотона, эВ; ε_∞ – значение ε при $E \to \infty$; второй член выражения (4) отражает вклад свободных носителей Друде; $E_{1\mathrm{D}}$, $E_{2\mathrm{D}}$ – константы. Межзонные переходы описываются третьим слагаемым Лоренца на основе затухающих гармонических осцилляторов, а A_n, E_n и Γ_n – сила, энергия и функция уширения n-го осциллятора из m, заложенных при расчете, соответственно [14].

В настоящей работе эллипсометрические измерения произведены для кристалла GaSe:Te, выращенного из расплава, содержащего 0,1 мас. % Te. Для такого кристалла отражающая поверхность (001) достаточно хорошего качества площадью до 1 см^2 может быть получена методом отслаивания. При более высоких концентрациях теллура изготовление отражающей поверхности указанным методом затруднено ввиду низкой спайности слоев.

Результаты и их обсуждение

Определение твердости образцов проводилось на плоскости, перпендикулярной оптической оси. Отмечено, что кристаллы обладают разной твердостью в разных частях слитка. Как видно из рис. 2, для кристаллов GaSe:Te наблюдается увеличение микротвердости с ростом содержания теллура, хотя и менее выраженное, чем для твердых растворов $GaSe_{1-x}S_x$, исследованных ранее.

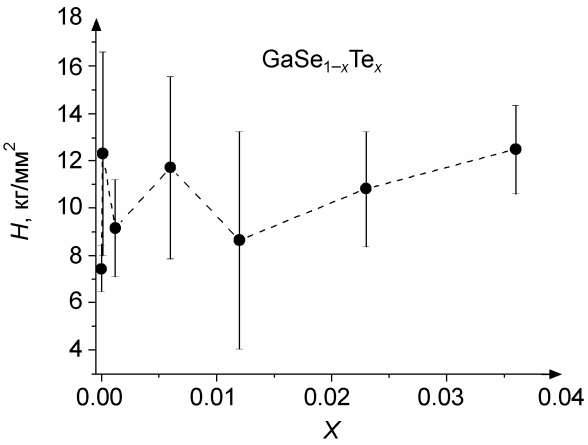

Рис. 2. Концентрационная зависимость микротвердости в кристаллах $GaSe_{1-x}Te_x$

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения, качественно характеризующие механические свойства легированных кристаллов для двух концентраций теллура. Торцевые срезы получены методом механического разреза стальным лезвием. На срезе низколегированного кристалла видна плотная упаковка слоев, аналогичная обычно наблюдаемой для чистого GaSe. По-видимому, ввиду достаточно высокой пластичности низколегированного кристалла в нем не произошло механического разрушения исходной

упаковки слоев. Иная картина наблюдается для высоколегированного кристалла, содержащего 2,2 мас. % Te по данным РМА. Видно, что в результате разреза перпендикулярно слоям объемный материал распадается на отдельные пакеты плотноупакованных слоев. Отчетливо видна плоскость среза, произведенного лезвием. Пакеты слоев, очевидно, образовались путем расщепления материала силами торцевого трения о поверхность лезвия. Однако сохранение плотноупакованных пакетов слоев и малая глубина образовавшихся полостей говорит о повышенной прочности данного кристалла по сравнению с чистым GaSe.

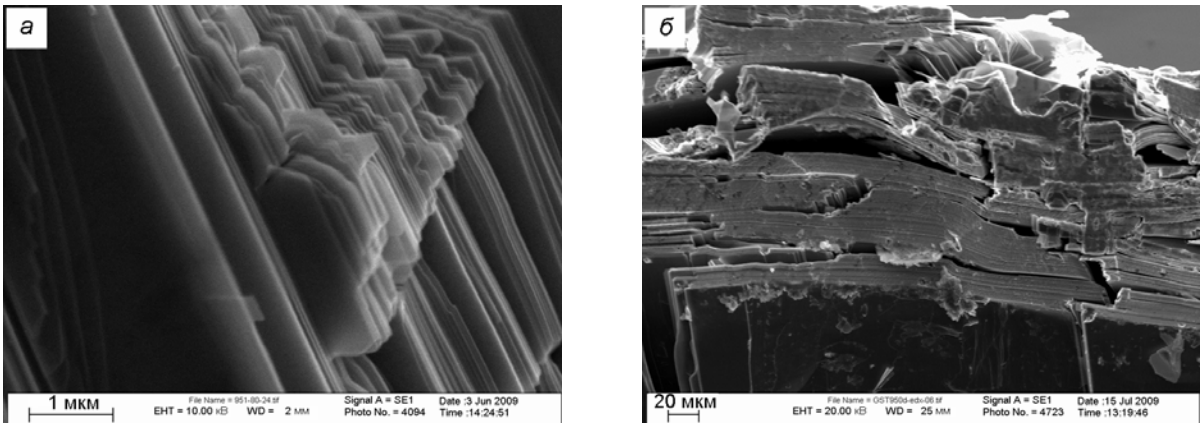

Рис. 3. РЭМ-изображение торцевых срезов кристаллов GaSe:Te: *а* – 0,1 мас. %; *б* – 2 мас. %

Спектральные зависимости поляризационных углов Ψ(λ) и Δ(λ) для исследованного образца GaSe:Te показаны на рис. 4. Для расчета зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ на основе полученных спектральных зависимостей Ψ(λ) и Δ(λ) проводилось решение обратной задачи эллипсометрии в соответствии с уравнением (2) для каждой точки спектра. Полученные дисперсионные зависимости

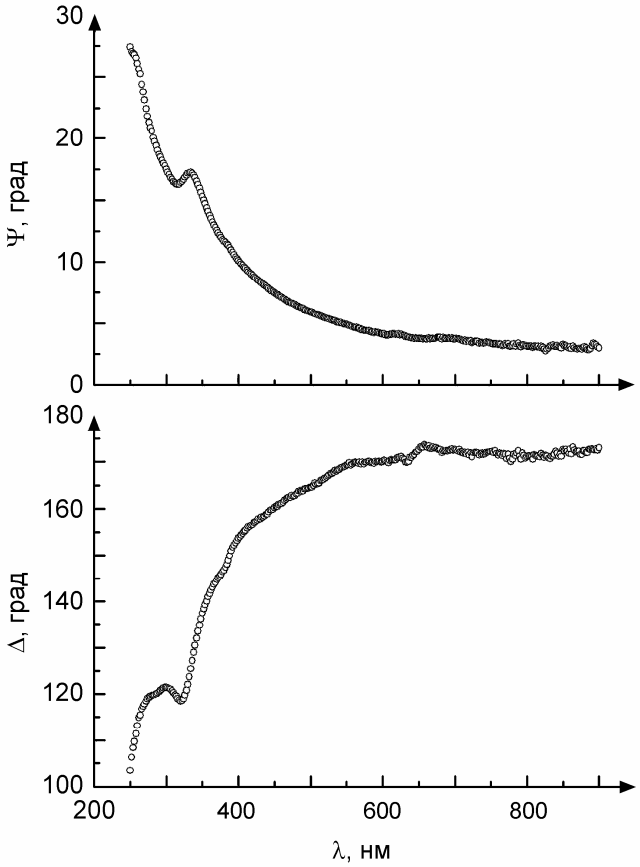

Рис. 4. Спектральные зависимости поляризационных углов Ψ(λ) и Δ(λ) для кристалла GaSe:Te

$n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ приведены на рис. 5. Далее, осуществлялась подгонка $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ в соответствии с моделью Лоренца – Друде для четырех осцилляторов и определение параметров модели. Из данных рис. 5 видно, что кристалл очень слабо поглощает свет в длинноволновой части спектра (λ = = 450–900 нм). В коротковолновой части спектра λ < 450 нм поглощение света кристаллом GaSe:Te заметно усиливается, при этом на кривой $k(\lambda)$ наблюдаются максимумы поглощения при

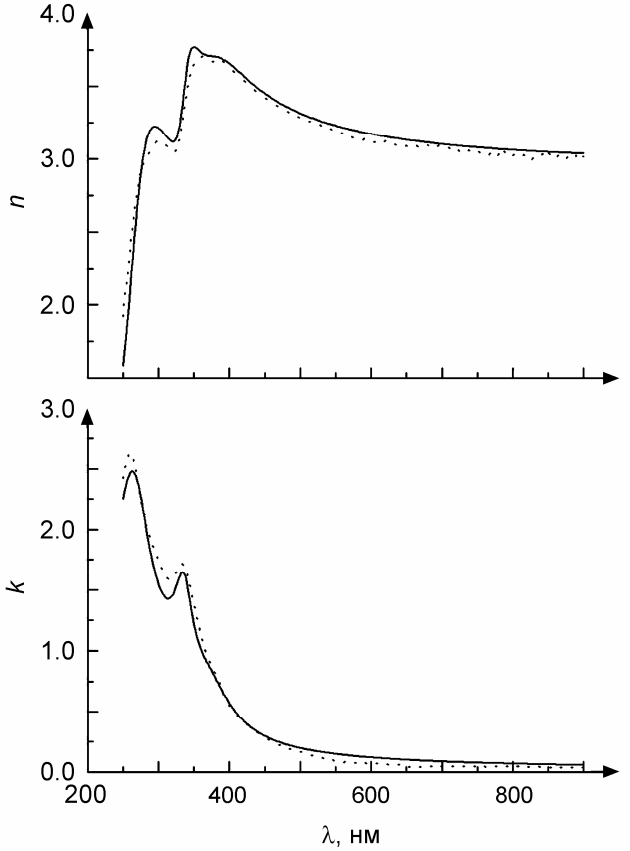

Рис. 5. Спектральные зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для образца GaSe:Te, рассчитанные из спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ непосредственно для каждой точки спектра, отдельно (пунктирные линии) и с использованием дисперсионной модели Лоренца – Друде (сплошные линии)

$\lambda \approx 260$ и 327 нм и слабовыраженный максимум при $\lambda \approx 358$ нм. С помощью приближения Лоренца – Друде можно достаточно хорошо подогнать расчетные спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ к экспериментально измеренным при введении в модель четырех осцилляторов (см. таблицу и рис. 5). Параметры подгонки по модели Лоренца – Друде для образца GaSe:Te приведены в таблице.

Значения параметров расчетных кривых $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для образца GaSe:Te по модели Лоренца – Друде

ε_∞	E_{1D}, эВ	E_{2D}, эВ	A_1	E_1, эВ	Γ_1, эВ	σ
4,584	0,207	40,605	0,571	3,345	0,208	2,5
			A_2	E_2	Γ_2	
			0,5	3,668	0,09	
			A_3	E_3	Γ_3	
			0,9	4,1	0,3	
			A_4	E_4	Γ_4	
			2,171	4,571	0,2	

Общий вид полученных кривых $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ подобен аналогичным зависимостям, определенным методом спектральной эллипсометрии для чистых кристаллов GaSe [15]. Однако наблюдается

ряд отличий в параметрах кривых. Главный максимум величины k обычно наблюдается при энергиях фотонов 4,95–5,01 эВ, в то время как для кристалла GaSe:Te энергетическое положение данного экстремума соответствует 4,76 эВ (260 нм). В то же время энергетическое положение максимума на 3,79 эВ (327 нм) не отличается существенно от определенного для чистого GaSe. Расположение края собственного поглощения кристаллов GaSe:Te в более коротковолновой области по сравнению с известными данными связано с особенностями методики измерения и правилами отбора для поляризованного излучения [15].

Заключение

В результате проделанной работы найдены технологические параметры, обеспечивающие рост крупных и однородных монокристаллов GaSe:Te. Выяснено, что микротвердость кристаллов GaSe:Te возрастает с ростом содержания теллура, при этом кристалл становится менее однородным по составу и механическим свойствам. Получены спектры комплексного показателя преломления в кристаллах GaSe:Te методом эллипсометрии. Найдены параметры модели Лоренца – Друде, учитывающей межзонные переходы и поглощение на свободных носителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fernelius N.C. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. – 1994. – V. 28. – P. 275.
2. Yujie J. Ding and Wei Shi // J. Nonlin. Opt. Phys. Mater. – 2003. – V. 12. – No. 4. – P. 557.
3. Zhi-Shu Feng, Zhi-Hui Kang, Feng-Guang Wu, et al. // Opt. Express. – 2008. – V. 16. – No. 13. – P. 9978.
4. Ching-Wei Chen, Tsung-Ta Tang, Sung-Hui Lin, et al. // J. Opt. Soc. Am. A. – 2009. – V. 26. – No. 9. – P. 58.
5. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., and Pervukhina N.V. // Comput. Mater. Sci. – 2006. – V. 37. – No. 4. – P. 507.
6. Atuchin V.V., Ziling C.C., Shipilova D.P., and Beizel N.F. // Ferroelectrics. – 1989. – V. 100. – P. 261.
7. Savatinova I., Ziling C.C., and Atuchin V.V. // Opt. Mater. – 1999. – V. 12. – P. 157.
8. Kalabin I.E., Shevtsov D.I., Azanova I.S., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V. 37. – P. 1829.
9. Атучин В.В., Белейчева Т.Г. Металл-диффузионные оптические волноводы на основе ниобата лития: технологии, математическое моделирование. – Владивосток: Морской гос. ун-т им. адм. Г.И. Невельского, 2009. – 278 с.
10. Shigetomi S. and Ikari T. // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – No. 11. – P. 6480.
11. Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Lanskii G.V., et al. // Mater. Sci. Eng. B. – 2006. – V. 128. – P. 205.
12. Ванг Т.-Дж., Гао Дж.-Ю., Андреев Ю.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – № 6. – С. 35.
13. Yüksek M., Elmali A., Karabulut M., and Mamedov G.M. // Opt. Mater. – 2009. – V. 31. – P. 1663.
14. Postava K., Aoyama M., and Yamaguchi T. // Appl. Surf. Sci. – 2001. – V. 175–176. – P. 270.
15. Choi S.G., Levi D.H., Martinez-Tomas C., and Sanjosé V. Muñoz. // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 053517.

*Сибирский физико-технический институт
им. В.Д. Кузнецова Томского госуниверситета, г. Томск, Россия
**Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия
E-mail: sarkisov@elefot.tsu.ru

Поступила в редакцию 21.10.09.

Саркисов Сергей Юрьевич, зав. лаб. полупроводникового материаловедения СФТИ ТГУ;
Атучин Виктор Валерьевич, к.ф.-м.н., доцент, зав. лаб. оптических материалов и структур ИФП СО РАН;
Гаврилова Татьяна Александровна, науч. сотр. лаб. нанодиагностики и нанолитографии ИФП СО РАН;
Кручинин Владимир Николаевич, к.х.н., ведущ. инженер лаб. эллипсометрии полупроводниковых материалов и структур ИФП СО РАН;
Березная Светлана Александровна, ведущ. технолог лаб. полупроводникового материаловедения СФТИ ТГУ;
Коротченко Зоя Владимировна, ведущ. технолог лаб. полупроводникового материаловедения СФТИ ТГУ;
Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., зав. Научно-образовательным центром «Физика и электроника сложных полупроводников» СФТИ ТГУ;
Чернышов Андрей Иванович, к.х.н., ст. науч. сотр. лаб. полупроводникового материаловедения СФТИ ТГУ.