

УДК 539.23+537.86.029.65/.79

С.А. БЕРЕЗНАЯ, А.Н. ЗАРУБИН, З.В. КОРОТЧЕНКО, И.А. ПРУДАЕВ, Р.А. РЕДЬКИН,
С.Ю. САРКИСОВ, О.П. ТОЛБАНОВ

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ И ГЕНЕРАЦИЯ ТЕРАГЕРЦОВЫХ ИМПУЛЬСОВ В СТРУКТУРАХ $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{TiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaSe}$ И GaSe:S^1

Проведено термическое и магнетронное напыление аморфных тонких пленок SiO_2 , TiO_2 и Ga_2O_3 на поверхность кристаллов GaSe. Установлено, что при различных технологических условиях слои SiO_2 и TiO_2 на поверхности GaSe растрескиваются, в то время как Ga_2O_3 образует совершенные пленки. Проведено сравнение спектров пропускания и эффективности генерации терагерцовых импульсов в структурах $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{TiO}_2\text{-GaSe}$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaSe}$ и кристаллах GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. %. Установлено, что с ростом концентрации серы в кристаллах GaSe:S эффективность генерации терагерцового излучения при оптическом выпрямлении фемтосекундных лазерных импульсов уменьшается. Среди исследованных пленок на поверхности GaSe наименьшее влияние на эффективность генерации оказывает пленка SiO_2 .

Ключевые слова: спектры пропускания, тонкие пленки, генерация терагерцового излучения, селенид галлия, оксид галлия.

Введение

Гексагональные кристаллы GaSe обладают выраженной анизотропией структурных, механических и оптических свойств и находят свое основное применение в нелинейной оптике для генерации ИК и терагерцового излучения. В частности, путем генерации разностной частоты двух наносекундных импульсов достигнуты пиковые мощности монохроматического терагерцового излучения в несколько киловатт [1]. В последние годы для систем ближнепольной наноскопии создан широкополосный источник ИК-излучения на основе генерации разностной частоты фемтосекундного ИК-импульса и суперконтинуума, генерируемого в оптическом волокне [2]. Благодаря широкой области синхронизма GaSe хорошо подходит для применения в таких схемах [2–4]. Нелинейные свойства GaSe позволяют получать напряженности электрических полей терагерцовых импульсов на уровне 100 МВ/см [5]. Применение таких импульсов в работе [6] и уникальные свойства GaSe, такие, как высокая лучевая стойкость для терагерцового поля, позволили наблюдать блоховские осцилляции в объёмном кристалле. В полупроводниковой технологии GaSe может применяться для создания фотоприемников. Способность быстро релаксировать механические напряжения, возникающие из-за рассогласования постоянных решетки, делает это соединение перспективным для ван-дер-ваальсовой эпитаксии [7]. С целью нахождения способов модификации оптических, электрических и механических свойств GaSe проводились многочисленные теоретические и экспериментальные исследования легированных кристаллов [8–16].

Структуры в виде тонких пленок, нанесенных на поверхности полупроводников, перспективны для создания фотоприемников. Нанесение пленок также применяется для получения защитных и просветляющих покрытий. До настоящего времени не разработано технологии получения просветляющих покрытий на кристаллы GaSe, что связано с их низкой механической твердостью и плохой адгезией используемых пленок. Поверхность кристаллов GaSe легко окисляется и образует химические соединения с компонентами влажного воздуха, что приводит к изменению свойств оптических элементов на их основе. Например, слой, который образуется в результате взаимодействия с влажным воздухом, обладает низкой прозрачностью для терагерцового излучения. Это делает актуальной разработку защитных покрытий. При этом защитная пленка, помимо механической прочности и низкой химической активности, должна обладать высокой лучевой стойкостью, оптической однородностью и широкой областью прозрачности.

В настоящей работе исследовались технологические условия нанесения тонких пленок SiO_2 , TiO_2 и Ga_2O_3 на поверхность GaSe. Также исследовались их спектры пропускания и влияние на процессы генерации терагерцового излучения. В дополнение к ранее проведенной работе [14, 17]

¹ Работа выполнена при поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ, проект № 3.1206.2014, а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

проведено сравнение генерации терагерцового излучения в кристаллах GaSe:S с различным содержанием серы. Такие кристаллы обладают более высокими твердостью и лучевой стойкостью по сравнению с нелегированным селенидом галлия.

Экспериментальные методы

Кристаллы GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. %, которые использовались в настоящем исследовании, выращивались модифицированным методом Бриджмена [9, 11]. Пленки SiO₂ наносилась методом магнетронного распыления на постоянном токе. Напыление проводилось из кремниевой мишени в атмосфере смеси газов кислорода и аргона (30/70 %). Пленки TiO₂ получали методом высокочастотного магнетронного напыления. В качестве мишени использовали оксида титана, в качестве рабочего газа – смесь аргона (45 %) и кислорода (55 %). Подробнее методика напыления описана в работе [18]. Пленки оксида галлия наносили методом термического испарения. В качестве исходного материала использовали порошок Ga₂O₃. Толщина пленки диэлектрика регулировалась временем испарения и количеством испаряемого вещества [19]. После напыления все пленки имели аморфную структуру. Толщины пленок варьировались в диапазоне 75–200 нм.

Спектры пропускания образцов измерялись на спектрометрах Ocean Optics USB 4000+ (США) и Varian 640-IR (США). Эксперименты по генерации терагерцовых импульсов проводились с использованием стандартной схемы THz-TDS-спектрометра [14, 17]. Для проведения экспериментов по оптическому выпрямлению применялись фемтосекундные импульсы ($\tau \approx 120$ фс, $\lambda = 780$ нм, средняя мощность излучения – 880 мВт, частота повторения импульсов – 84 МГц) лазера Mai Tai SP (Spectra-Physics, США). Детектирование осуществлялось в кристаллах-детекторах GaSe ($d = 1.1$ мм) и ZnTe ($d = 1$ мм), обладающих электрооптическим эффектом. В работе исследовалось оптическое выпрямление по *eee*-типу взаимодействия [14, 17]. Для контроля поляризации терагерцового импульса в оптическую схему после тefлонового фильтра устанавливался проволочный поляризатор.

Результаты и их обсуждение

Для однослойного просветляющего покрытия толщина d и показатель преломления n пленки должны удовлетворять условиям $(n_{\text{пл}})^{1/2} = n_{\text{GaSe}}$, $n_{\text{пл}} \cdot d = \lambda/4$, где λ – рабочая длина волны. Среди исследованных в настоящей работе соединений SiO₂ обладает наилучшими диэлектрическими свойствами для создания просветляющих покрытий на GaSe. С изменением толщины пленки, которая контролировалась путем измерения времени напыления, наблюдалось изменение цвета пленки. Однако получить однородные совершенные покрытия не удалось, так как после напыления пленка имела трещины, что может быть связано с сильным рассогласованием постоянных кристаллических решеток и плохой адгезией. Пленки TiO₂ обладают еще более низкой адгезией к GaSe, что также приводит к их растрескиванию. В проведенной серии технологических экспериментов в пленках Ga₂O₃ растрескивание не наблюдалось при любых выбранных условиях.

Измеренные спектры пропускания образцов в области собственного поглощения приведены на рис. 1 и 2. Видно, что напыленные пленки SiO₂ и TiO₂ толщиной около 100 нм не оказывают существенного влияния на уровень пропускания GaSe (рис. 1). Для Ga₂O₃-GaSe виден провал про-

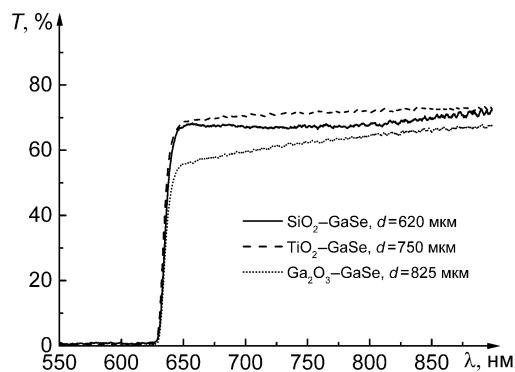


Рис. 1. Спектры пропускания структур SiO₂-GaSe, TiO₂-GaSe и Ga₂O₃-GaSe в области собственного поглощения GaSe

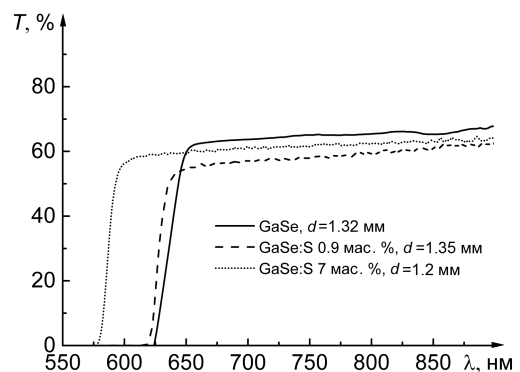


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов GaSe, GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. % в области собственного поглощения

пускания вблизи края. Эффекты просветления проявлены слабо (например, для $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$ вблизи длины волны 650 нм). Для кристаллов GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. % виден сдвиг края поглощения в коротковолновую область с ростом содержания серы в кристалле (рис. 2), по которому можно оценить реальное содержание серы в исследованных образцах.

На спектрах пропускания в области максимальной прозрачности селенида галлия (рис. 3) для пленки Ga_2O_3 наблюдается уменьшение пропускания для длин волн больше 12 мкм. Для $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$ наблюдается полоса поглощения в районе 10 мкм. Пленка TiO_2 не оказывает существенного влияния на спектры пропускания. Наблюдаемые спектральные особенности не изменялись при изменении толщины пленок в диапазоне 75–200 нм.

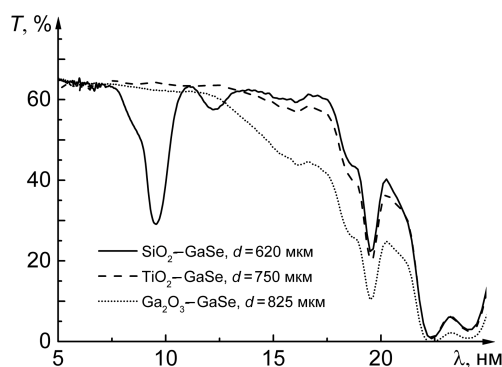


Рис. 3. Спектры пропускания структур $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{TiO}_2\text{-GaSe}$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaSe}$ в ИК-области

Спектры генерации терагерцового излучения в кристаллах $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{TiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaSe}$ и GaSe:S показаны на рис. 4 и 5. Видно, что полученные пленки снижают эффективность преобразования. Вероятно, это связано с неоднородностью толщины пленок и деполяризацией лазерного излучения. Наименьшее уменьшение эффективности генерации наблюдается для пленки SiO_2 . Для всех пленок не было отмечено оптического повреждения при использованных уровнях мощности лазерного излучения (диаметр лазерного пятна на поверхности кристаллов был не более 1 мм).

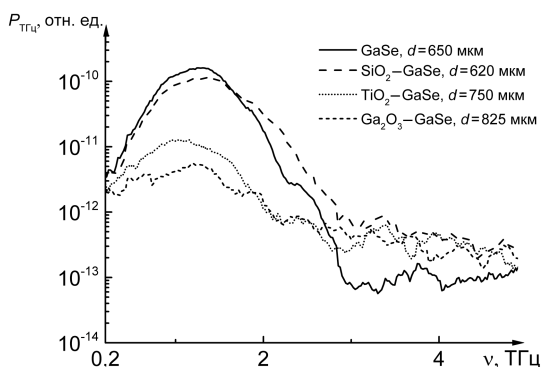


Рис. 4. Спектры терагерцовых импульсов, генерированных путем оптического выпрямления по eee -типу в структурах $\text{SiO}_2\text{-GaSe}$, $\text{TiO}_2\text{-GaSe}$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GaSe}$

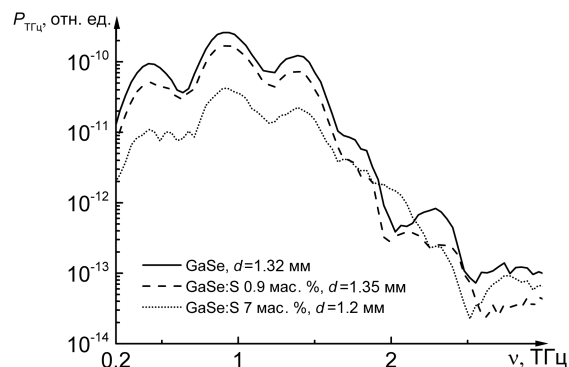


Рис. 5. Спектры терагерцовых импульсов, генерированных путем оптического выпрямления по eee -типу в кристаллах GaSe , GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. %

В дополнение к ранее проведенным измерениям [14, 17] проведены эксперименты по оптическому выпрямлению в кристаллах GaSe с содержанием серы на уровне 1 мас. %. Получено незначительное уменьшение сигнала по сравнению с нелегированным GaSe (рис. 5). Экспериментальные данные по зависимостям амплитуды терагерцовых импульсов от угла падения лазерного луча на кристаллы GaSe , GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. % приведены на рис. 6.

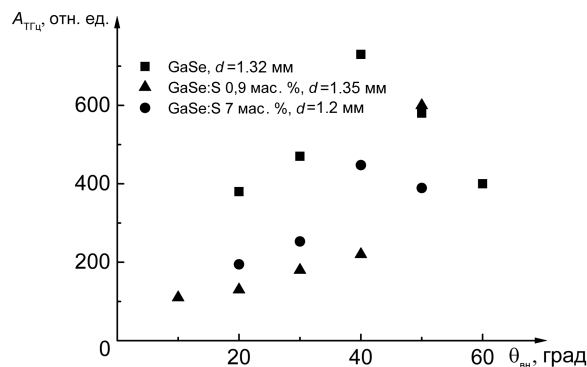


Рис. 6. Зависимость наибольшей амплитуды терагерцевых импульсов, генерированных путем оптического выпрямления по *eee*-типу в кристаллах GaSe, GaSe:S 0.9 мас. % и GaSe:S 7 мас. % от угла падения лазерного импульса

Выполненная работа показала возможность выбора химических соединений, обладающих хорошей адгезией к GaSe и перспективными диэлектрическими свойствами. В дальнейшем требуется отработка технологии их получения для повышения качества пленок. Все полученные пленки были аморфными, но могут быть переведены в кристаллическую фазу при использовании некоторых технологических обработок, например после проведения дополнительного отжига [18, 19]. Диоксид кремния SiO_2 обладает показателем преломления 1.45–1.5 и областью прозрачности 0.2–8 мкм. Диоксид титана может существовать, например, в фазах рутила или анатаза и обладать показателем преломления 2.1–2.55. Аморфная пленка Ga_2O_3 при высокотемпературной обработке переводится в α - или β -фазу с показателем преломления 1.8–2 [18–20]. Отжиг, который необходим для изменения фазы и показателя преломления некоторых пленок, может требовать температур, близких к температуре плавления GaSe.

Для создания оптических покрытий для кристаллов GaSe перспективным представляется напыление пленки Ga_2O_3 с последующим напылением SiO_2 на ее поверхность. Такая структура должна обладать хорошей прочностью и позволить создавать двухслойные просветляющие покрытия.

Заключение

Исследованы способы получения тонких пленок SiO_2 , TiO_2 и Ga_2O_3 на поверхности кристаллов GaSe. Установлено, что пленки SiO_2 и TiO_2 на поверхности GaSe растрескиваются, в то время как Ga_2O_3 формируется в виде однородной пленки без макродефектов. Измерены спектры пропускания и генерации терагерцового излучения в кристаллах SiO_2 -GaSe, TiO_2 -GaSe, Ga_2O_3 -GaSe и GaSe:S. Полученные данные, в частности, свидетельствуют о монотонном уменьшении эффективности генерации терагерцового излучения при оптическом выпрямлении фемтосекундных лазерных импульсов в кристаллах GaSe:S с ростом содержания серы.

В дальнейшей работе предполагается проведение отработки технологических режимов получения пленок SiO_2 , TiO_2 и Ga_2O_3 на поверхности GaSe, а также исследование двухслойных пленок для создания оптических покрытий, например напыление тонкой пленки Ga_2O_3 с последующим напылением SiO_2 на ее поверхность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi W. and Ding Y.J. // Intern. J. High Speed Electron. Sys. – 2006. – V. 16. – No. 02. – P. 589–595.
2. Keilmann F. and Amarie S. // J. Infrared Millimeter and Terahertz Waves. – 2012. – V. 33. – No. 5. – P. 479–484.
3. Hegenbarth R., Steinmann A., Sarkisov S.Yu., and Giessen H. // Opt. Lett. – 2012. – V. 37. – No. 17. – P. 3513–3515.
4. Hegenbarth R., Steinmann A., Mastel S., et al. // J. Opt. – 2014. – V. 16. – No. 9. – P. 094003-1–7.
5. Sell A., Leitenstorfer A., and Huber R. // Opt. Lett. – 2008. – V. 33. – No. 23. – P. 2767–2769.
6. Schubert O., Hohenleutner M., Langer F., et al. // Nature Photon. – 2014. – V. 8. – P. 119–123.
7. Koebel A., Zheng Y., Petroff J.F., et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – No. 19. – P. 12296–12302.

8. Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V., et al. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. – 1998. – V. 37. – No. 1. – P. 47–102.
9. Voevodin V.G., Voevodina O.V., Bereznaya S.A., et al. // Opt. Mat. – 2004. – V. 26. – No. 4. – P. 495–499.
10. Rak Zs., Mahanti S.D., Mandal K.C., and Ferneliuss N.C. // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – No. 15. – P. 155203-1–10
11. Sarkisov S.Yu., Atuchin V.V., Gavrilova T.A., et al. // Russ. Phys. J. – 2010. – V. 53. – No. 4. – P. 346–352.
12. Mosca D.H., Mattoso N., Lepienski C.M., et al. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – No. 1. – P. 140–144.
13. Atuchin V.V., Bereznaya S.A., Beisel N.F., et al. // Mat. Chem. Phys. – 2014. – V. 146. – No. 1–2. – P. 12–17.
14. Nazarov M.M., Sarkisov S.Yu., Shkurinov A.P., and Tolbanov O.P. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 99. – No. 8. – P. 081105-1–3.
15. Brudnyi V.N., Kosobutsky A.V., and Sarkisov S.Y. // Semicond. – 2010. – V. 44. – No. 9. – P. 1158–1166.
16. Kosobutsky A.V., Sarkisov S.Yu., and Brudnyi V.N. // J. Phys. Chem. Solids. – 2013. – V. 74. – No. 9. – P. 1240–1248.
17. Березная С.А., Коротченко З.В., Рудов Ф.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 9/2. – С. 31–33.
18. Калыгина В.М., Новиков В.А., Петрова Ю.С. и др. // ФТП. – 2014. – Т. 47. – № 7. – С. 989–994.
19. Калыгина В.М., Вишникина В.В., Петрова Ю.С. и др. // ФТП. – 2015. – Т. 49. – № 3. – С. 357–363.
20. Yue W., Yan J., and Zhang L. // J. Semicond. – 2012. – V. 33. – No. 7. – P. 073003-1–4.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: sarkisoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.14.

Березная Светлана Александровна, ведущ. технолог;
Зарубин Андрей Николаевич, ведущ. технолог;
Коротченко Зоя Владимировна, ведущ. технолог;
Прудаев Илья Анатольевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;
Редькин Руслан Александрович, электроник;
Саркисов Сергей Юрьевич, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией.