

УДК 621.315.592

ФОТОПЛЕОХРОИЗМ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe

Мехтиев Н. М.

На основе исследования фотопроводимости в двух ортогональных поляризациях света относительно оптической оси кристалла в нелегированных и легированных различными изовалентными и неизоэлектронными примесями монокристаллах GaSe установлены пути стабилизации коэффициента фотоплекроизма \mathcal{S}_i . Показано, что рост \mathcal{S}_i при легировании неизоэлектронными примесями (Sn) с концентрацией $N \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ обусловлен усилением взаимодействий между слоями.

Поиск полупроводниковых материалов с высоким значением анизотропии фотопроводимости (ФП) является актуальной проблемой поляризационной оптоэлектроники. Слоистые кристаллы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ вследствие специфики кристаллической структуры являются в этом аспекте перспективными [1]. Зависимость фототока от угла между электрическим вектором световой волны (E) и кристаллической осью (с) среды представляет собой поляризационную индикатрису, параметры которой определяют степень анизотропии кристаллической структуры полупроводникового материала. Количественное описание анизотропии ФП характеризуется значением коэффициента фотоплекроизма [2], определяемого

$$\mathcal{S}_i = (i_{\parallel} - i_{\perp}) / (i_{\parallel} + i_{\perp}), \quad (1)$$

где i_{\parallel} и i_{\perp} — значения фототока при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. \mathcal{S}_i , по определению, аналогичен коэффициенту дихроизма (\mathcal{S}_k) [3] и рекомбинационного излучения (δS) [4]

$$\mathcal{S}_k = \frac{k_{\parallel} - k_{\perp}}{k_{\parallel} + k_{\perp}}, \quad \delta S = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (2)$$

однако может отличаться от \mathcal{S}_k и \mathcal{S}_i по амплитуде, знаку и спектральному контуру. Взаимосогласие этих величин достигается в определенных условиях регистрации фототока и позволяет анализировать степень анизотропии оптических переходов в области как слабого, так и сильного поглощения. Поляризационные индикатрисы фототока и люминесценции для GaSe представлены на рис. 1 и, как видно, подчиняются одинаковой зависимости

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

что согласуется с симметрией всех известных модификаций GaSe [5]. Спектральный контур ФП [1], коэффициент поглощения [6], электролюминесценция (рис. 2) и соответствующие коэффициенты \mathcal{S}_i , \mathcal{S}_k и δS также коррелируют при нормальном падении пучка линейно поляризованного излучения. Таким образом, поляризационная чувствительность фототока в GaSe является следствием структуры энергетических зон и обусловлена анизотропией оптических переходов, формирующих край фундаментального поглощения. Различия в амплитуде \mathcal{S}_i , \mathcal{S}_k и δS в реальном образце обусловлены наличием собственных дефектов и нефотоактивного поглощения.

К настоящему времени фотоплекроизм наиболее полно изучен в тройных полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ [2] и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ [7] со структурой халькопирита и тиогаллата. Анизотропия ФП этих соединений обусловлена небольшим тетра-

гональным сжатием кубической решетки, и в принципе \mathcal{P} ; в них должен уступать фотоплетохроизму кристаллов $A^{III}B^{VI}$ с ярко выраженной слоистой структурой. Однако из результатов работ [2, 7] по сравнению с [1] следует, что это выполняется не всегда, так как \mathcal{P} ; в кристаллах $A^{III}B^{VI}$ меняется в широком интервале (0.2 ÷ 0.8). Мы считаем, что такой разброс значений \mathcal{P} ; в GaSe является спецификой кристаллического строения. Слабая молекулярная сила между слоями вследствие отсутствия разорванных связей и пустых валентностей внутри каждого слоя приводит к искажению периодичности кристаллической решетки и образованию большого числа дефектов вдоль оси с [8, 9]. Эти дефекты

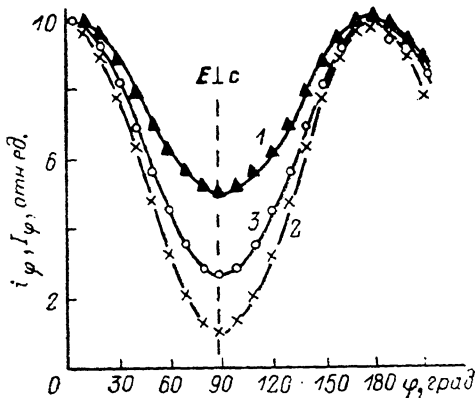


Рис. 1. Поляризационные индикатрисы фототока (1, 2) и рекомбинационного излучения (3) в монокристаллах GaSe.

1, 3 — чистый GaSe, 2 — GaSe (0.5 Sn).

играют ведущую роль в возникновении ФП, которая не чувствительна к поляризации света, и \mathcal{P} ; становится незначительным. Для увеличения \mathcal{P} ; необходимо усиление связи между отдельными слоями. В представленной работе для этой цели использовано легирование кристаллов изовалентными и неивалентными примесями.

Спектральное распределение коэффициента фотоплетохроизма GaSe, легированного изовалентными анионами (кривые 2, 3) и катионом (кривая 4), по

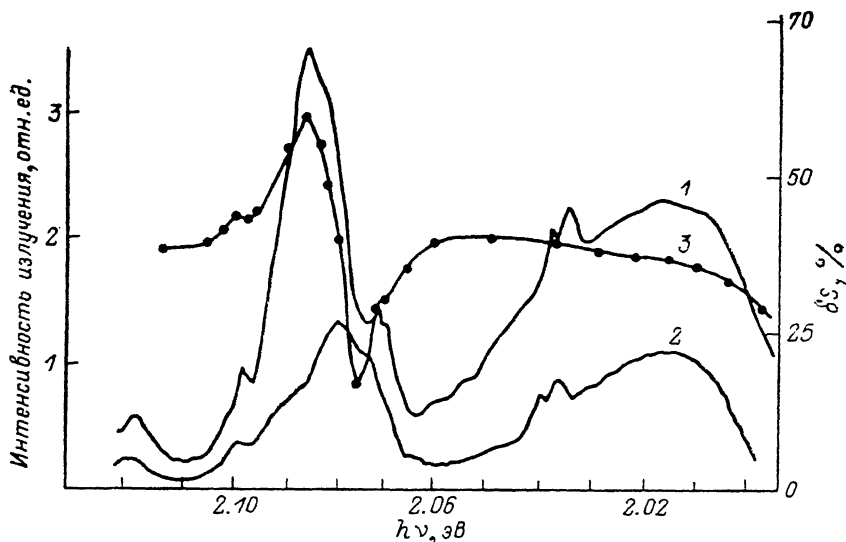


Рис. 2. Спектральные распределения δS (3) и электролюминесценции GaSe при $E \parallel c$ (1) и $E \perp c$ (2) при 77 К.

сравнению с нелегированным (кривая 1) представлено на рис. 3. Как следует из рис. 3, введение примесей не приводит к изменению знака \mathcal{P} ; а амплитудное значение при этом изменяется незначительно.

В качестве неизоэлектронной примеси нами использовано олово. До начала исследований было известно, что легирование GaSe оловом вызывает рост удельного сопротивления вследствие компенсации свободных дырок, но инверсии типа проводимости не происходит. Легирование производилось в процессе синтеза GaSe. Для монокристаллов GaSe с различной концентрацией Sn значения \mathcal{P} ; представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4, при малых концентрациях

Sn (обычно $N_{\text{Sn}} \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) \mathcal{P}_i почти не изменяется или уменьшается. При $N_{\text{Sn}} \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается достаточно резкий рост \mathcal{P}_i для кристаллов GaSe<0.5Sn> \mathcal{P}_i достигает $0.8 \div 0.85$. Это значение уже превышает значение подобного параметра в кристаллах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2$ со структурой халькопирита [2]. Дальнейший рост количества олова сопровождается слабым уменьшением \mathcal{P}_i .

Для объяснения концентрационной зависимости \mathcal{P}_i следует принять, что введенные примеси Sn занимают позиции внутри слоя, замещая катионы и катионные вакансии, а не в межслоевом пространстве [10]. При этом атомы Sn, находясь в соседних слоях, благодаря своим лишним валентным электронам усиливают взаимодействие между слоями, химическая связь в которых насыщена. Однако для получения достаточного взаимодействия между атомами Sn необходимо, чтобы они располагались на определенном расстоянии друг от

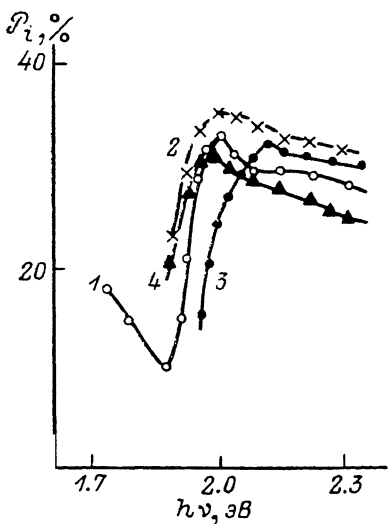


Рис. 3. Спектральное распределение \mathcal{P}_i в GaSe, легированных изовалентными примесями.

1 — образец не легирован, 2 — $\text{Ga}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$,
3 — $\text{Ga}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}$, 4 — $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Se}$.

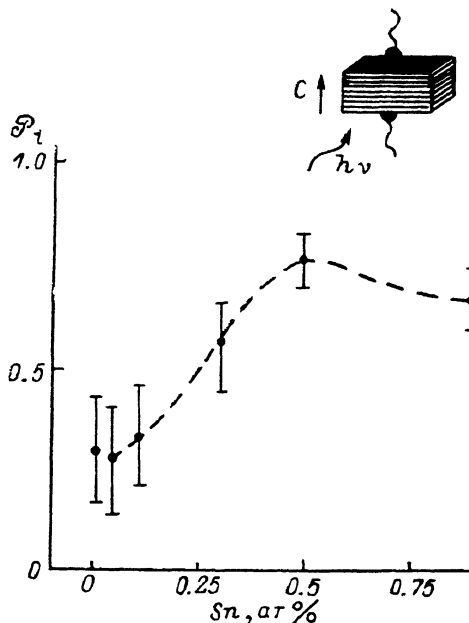


Рис. 4. Геометрия освещения и концентрационная зависимость \mathcal{P}_i в GaSe <Sn>.

друга и образовывали бесконечный кластер вдоль оси c . При случайном распределении примесей [11] количество пар, необходимых для достаточного взаимодействия (когда расстояние между примесями 10^{-7} см), соответствует $N_{\text{Sn}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для бесконечного кластера вдоль оси c в GaSe, согласно [12], требуется концентрация $N \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При низких концентрациях наличие примесей повышает беспорядок в кристаллической решетке и \mathcal{P}_i уменьшается. При достижении указанного количества Sn вследствие взаимодействия примесных атомов искажение кристаллической решетки частично снимается, что сопровождается ростом \mathcal{P}_i . Образование высокой концентрации поверхностных состояний вследствие повышения химической адсорбции [13], подавления оптической памяти [14] и эффектов долговременных релаксаций [9] в легированных неизоэлектронными примесями GaSe объясняется на основе представленной модели. Исчезновение при низких уровнях легирования характерной полосы фотолуминесценции в GaSe авторы [15] также объясняют залечиванием структурных дефектов. При высоких концентрациях примесей вновь образуются структурные дефекты в виде междоузельных атомов, что приводит к появлению характерной полосы излучения [15] и уменьшению значения \mathcal{P}_i .

Таким образом, легирование кристаллов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ неизоэлектронными примесями позволяет управлять фотополюхромизмом при создании фотоанализаторов линейно поляризованного излучения.

- [1] Мехтиев Н. М., Рудь Ю. В., Салаев Э. Ю. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1566—1570.
- [2] Рудь Ю. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 8. С. 68—83.
- [3] Грум-Гржимайло С. В. Приборы и методы для оптических исследований кристаллов. М., 1972. 127 с.
- [4] Феофилов П. П., Каплянский А. А. // УФН. 1962. Т. 56. В. 2. С. 201—238.
- [5] Khun A., Chevu A., Chevalier R. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 31. N 2. P. 469—477.
- [6] Toullec R. Le., Piccoli N., Mejjatty M., Balkansky M. // Nuovo Cimento. 1977. V. 38. N 2. P. 159—167.
- [7] Керимова Т. Г., Мехтиев Н. М., Гусейнов З. З., Аджалова Ф. А., Салаев Э. Ю. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 6. С. 1169—1173.
- [8] Tredgold R. H., Willams R. H., Clark A. // Phys. St. Sol. (a). 1970. V. 3. N 2. P. 407—411.
- [9] Кязым-заде А. Г. // Автореф. докт. дис. Баку, 1986.
- [10] Ковалюк З. Д. // Автореф. докт. дис. Киев, 1984.
- [11] Воробьев Ю. В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 10. С. 2033—2035.
- [12] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [13] Ананьина Д. Б., Бакуменко В. Л., Курбатов Л. Н., Чишко В. Ф. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 12. С. 2373—2375.
- [14] Кязым-заде А. Г. // Тр. Всес. конф. по физике полупроводников. Баку, 1982. Т. 1. С. 237—238.
- [15] Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д., Снитко П. А. // УФЖ. 1982. Т. 27. В. 5. С. 838—842.

Институт физики АН АзССР
Баку

Получена 30.05.1989
Принята к печати 30.03.1990