

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ОСОБЕННОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В
ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И НАНОСТРУКТУРАХ СОЕДИНЕНИЙ A^I , B^{III} и C^{VI}**

Специальность: 2220.01 – Физика полупроводников

Отрасль науки: Физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора наук

Соискатель: _____ к.ф.м.н. Мамедов Ровшан Мамед оглы

Научные консультанты: _____ д.ф.м.н., проф. Салманов Вагиф Мусеиб оглы

_____ д.ф.н, проф. Гусейнов Али Гасан оглы

БАКУ- 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
Глава I. Электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства некоторых бинарных и тройных халькогенидов элементов A^I и B^{III}	15
Введение	15
1.1. Механизмы токопрохождения и электрические параметры InSe.....	15
1.2. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок GaSe	20
1.3. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок GaSe легированных бором	25
1.4. Электропроводность монокристаллов $AgIn_5S_8$, обусловленная донорными примесями	29
1.5. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$	32
1.6. Фотоэлектрические явления в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$	35
1.7. Фотопроводимость и спектр коэффициента поглощения в соединении $Cu_3In_5Se_9$	37
1.8. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$	40
1.9. Спектры фотолюминесценции и коэффициента поглощения тонких пленок $Cu_3Ga_5Se_9$	42
1.10. Электропроводность и термо-э.д.с. монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$	53
1.11. О механизме излучательной рекомбинации в монокристаллах $AgIn_5S_8$	58
1.12. Фотолюминесценция монокристаллов $Cu_3In_5Se_9$	63
1.13. Фотолюминесцентные и фотоэлектрические свойства соединения $Cu_3Ga_5S_9$	68

Глава II. Нелинейные оптические явления в слоистых кристаллах на основе элементов A^I, B^{III} и C^{VI}	79
Введение	79
2.1. Особенности фотопроводимости GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения	80
2.2. Поглощение ИК – света свободными носителями, созданными лазерным излучением в кристаллах InSe.....	86
2.3. Возникновение дрейфовой емкости в 2D кристаллах InSe	92
2.4. Оптические нелинейности в кристаллах InSe при лазерном возбуждении	100
2.5. Просветление в области экситонного резонанса в слоистых кристаллах GaSe	108
2.6. Нелинейный коэффициент поглощения и показатель преломления в GaSe при лазерном возбуждении	116
2.7. Люминесценция и фотопроводимость в гетероструктурах GaSe/InSe при лазерном возбуждении.....	125
2.8. Эффект заполнения зон в тонких пленках GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения	130
2.9. Тепловые нелинейности в моноселениде индия при лазерном возбуждении	135
2.10. Особенности люминесценции и фотопроводимости слоистых кристаллов $Cu_3In_5S_9$ под действием лазерного излучения.....	140
2.11. Особенности динамики спектра фотолюминесценции кристалла $Cu_3In_5S_9$ при изменении интенсивности лазерного возбуждения	146
2.12. Люминесцентные свойства соединений типа $A^I B_5^{III} C_9^{VI}$	154
Глава III. Экспериментальное исследование процессов двухфотонного и трехфотонного поглощения в полупроводниках со слоистыми структурами	159
Введение	159

3.1.	Многофотонные процессы в полупроводниках	160
3.2.	Двухфотонное фотопроводимость в кристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ при лазерном возбуждении	165
3.3.	Экспериментальное наблюдение процессов двухфотонного и трехфотонного поглощения в сульфиде галлия	174
3.4.	Фотолюминесценция гетероструктур GaS-GaSe при двух и трехфотонном возбуждении лазерным излучением	177
	Заключение к главе III	185

Глава IV. Неравновесные электронные процессы в полупроводниках на основе A^I , B^{III} и C^{VI}

	Введение	186
4.1.	Примесная фотопроводимость монокристаллов $CuIn_5S_8$	187
4.2.	О механизме рекомбинации неравновесных носителей тока в монокристаллах $CuIn_5S_8$	190
4.3.	Люминесценция и фотопроводимость CdS при многофотонном возбуждении	194
4.4.	Некоторые особенности фотопроводимости и люминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ при высоком уровне оптического возбуждения	198
4.5.	Сверхбыстрые фототоки в моноселениде индия при лазерном возбуждении	205

Глава V. Особенности физических свойств наноразмерных бинарных халькогенидов галлия и индия

	Введение	209
5.1.	Экспериментальный метод получения наночастиц	2010
5.2.	Оптическое поглощение наночастиц GaSe	215
5.3.	Спектры фотолюминесценции наночастиц GaSe	217
5.4.	Электрические и оптические свойства наночастиц InSe	221

5.5.	Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок GaS и гетероструктуры GaS/InSe.....	230
5.6.	Наноструктурированные тонкие пленки Cu ₂ ZnSnS ₄ на пластине пористого кремния.....	233
5.7.	Оптические и люминесцентные свойства наночастиц GaSe легированных редкоземельными элементами Nd, Er и Dy	249
5.8.	Структурный анализ наночастиц GaSe, полученных методом химического осаждения.....	253
5.9.	Влияние электрического поля и лазерного возбуждения на спектры поглощения и люминесценции тонких пленок GaSe и InSe	258
5.10.	Высокоэнергетическое излучение в области сплошного спектра наночастиц селенида галлия и индия под действием лазерного излучения.....	264

Глава VI. Перспективы практического применения исследованных бинарных и тройных халькогенидов элементов A^I и B^{III}.....

Введение	268	
6.1.	Новый метод получения <i>n-p</i> структуры на основе дефектного полупроводника AgIn ₅ S ₈	268
6.2.	Лазерная абляция тонких пленок моноселенида индия	274
6.3.	Влияние лазерного излучения на тонкие пленки InSe и GaSe выращенных лазерной возгонкой и химическим осаждением.....	278
6.4.	Инверсия типа проводимости тонких пленок <i>n</i> -InSe под действием лазерного излучения.....	283
6.5.	Новый метод получения сверхтонкой пленки селенида индия и галлия на поверхности жидкой фазы	288
6.6.	Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктуры ZnO – CuInSe ₂	293
6.7.	Фотоэлектрические преобразователи на основе соединений	

CuGaSe _{0.65} Te _{1.35} и ZnO	297
6.8. Гомопереходы изготовленные методом лазерного отжига.....	302
6.9. Влияние лазерного отжига на динамику дефектов кристаллической решетки монокристалла <i>Cu₃Ga₅Se₉</i>	305
6.10. Фотовольтаические свойства системы In ₂ O ₃ -InSe-Pt.....	312
Основные результаты и выводы	318
Список опубликованных работ по теме диссертации	321
Список использованной литературы	333
Список условных обозначений	372

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Темпы развития лазерной физики и полупроводниковой технологии ставит перед исследователями новые задачи, связанные с поиском новых полупроводниковых материалов, удовлетворяющих растущие потребности квантовой электроники, нелинейной оптики и в целом, полупроводниковой электроники. Полупроводниковые материалы характеризуются широким диапазоном изменения физических параметров, большим набором значений ширины запрещенной зоны, различными типами проводимости, легко изменяемыми концентрациями свободных носителей тока и т.д. Все это позволяет эффективно использовать полупроводники для обнаружения и исследования принципиально новых физических явлений, а также указывает на перспективность применения полупроводниковых материалов для создания на их основе современных приборов и устройств.

Среди основных направлений фундаментальных разработок в области лазерной физики можно выделить исследования взаимодействия интенсивного излучения с веществом. Исследование взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами представляет интерес в изучении процессов, происходящих в полупроводниковых кристаллах при воздействии на них сверхвысоких световых потоков. В полупроводниках, обладающих весьма большой величиной поляризуемости, нелинейные эффекты выражены особенно сильно. Использование лазеров позволяет осуществить исследование ряд новых аспектов поведения неравновесных носителей тока в полупроводниках. В частности, за счет большой мощности современных квантовых генераторов удается создавать исключительно высокие плотности неравновесных носителей тока. Исследование неравновесных явлений в совершенных кристаллах при столь высоких концентрациях носителей представляет совершенно новую область физики полупроводников. Эти исследования особенно интересны тем, что появляется возможность изучения ряда тонких эффектов, обусловленных взаимодействием между носителями заряда, и, в частности, коллективные эффекты в системе экситонов

большой плотности.

Как показали проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования полупроводниковые соединения A^I , B^{III} и C^{VI} вполне отвечают этим требованиям. Благодаря слоистой структуре с ярко выраженной анизотропией, высокой поляризуемости, оптической однородности, естественных зеркальных поверхностей, сильному и широкополосному поглощению света в широком диапазоне частот, наличию экситонного поглощения с достаточно высокой энергией связи, обладание шириной запрещенной зоны соответствующей к частоте генерации современных лазеров, разнообразие механизмов нелинейности и наличие отработанной технологии получения на их основе тонких пленок и наноструктур делает эти соединения востребованными в различных областях оптоэлектронике. Исследования нелинейной оптики, неравновесных электронных процессов и кванторазмерных явлений в малоизученных, но перспективных слоистых полупроводниках типа A^I , B^{III} и C^{VI} , открывают большие перспективы для конструирования на их основе новых приборов с широким спектром функциональных возможностей.

Целью диссертационной работы являлось получение кристаллов, тонких пленок и наноструктур полупроводниковых соединений A^I , B^{III} и C^{VI} . проведения структурного анализа, изучения особенностей нелинейно оптических и неравновесных электронных явлений и выявления возможности применения этого класса полупроводников в качестве материалов и элементов оптоэлектроники.

Для достижения указанной цели была поставлены следующие задачи:

1. Получить оптически однородные монокристаллы, тонкие пленки и наноструктуры полупроводниковых соединений A^I , B^{III} и C^{VI} методами Бриджмена, дискретного испарения и химического осаждения.

2. Провести исследования внутреннего строения и структуры полученных тонких пленок и наночастиц при помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), атомного силового микроскопа (AFM), спектро-

скопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM).

3. Изучить особенности электрических, оптических, фотоэлектрические и люминесцентных явлений при высоких интенсивностях лазерного возбуждения.

4. Обнаружить и исследовать нелинейно оптических явлений в тонких пленках и наночастиц полупроводниковых соединений A^I , B^{III} и C^{VI} под действием лазерного излучения.

5. Изучить особенности неравновесных электронных явлений в тонких пленках и наночастиц полупроводниковых соединений A^I , B^{III} и C^{VI} при больших плотностях электронно-дырочных пар, генерированных лазерным излучением.

6. Выявить возможность практического применения кристаллов A^I , B^{III} и C^{VI} в квантовой электронике и нелинейной оптике.

Методы и объекты исследования. Поставленные в работе задачи решались на основе экспериментальных и теоретических исследований. При этом применялись современные методы лазерной спектроскопии, такие как памп-проб спектроскопия (pump-probe spectroscopy), нелинейная интерференция (nonlinear interferometry), лучевая дисторсия (beam distortion), метод измерения времени задержки (delay time), метод измерения времени пролета (time of flight), нестационарный метод исследования фотопроводимости, метод нестационарной цифровой системы, содержащий запоминающий осциллограф и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8).

В качестве источников излучения были использованы газовые – непрерывные гелий–неоновые (He-Ne) и импульсные азотные (N_2) лазеры, твердотельные - пикосекундный иттрий-алюминий-гранат ($YAG:Nd^{+3}$) и наносекундные рубиновые лазеры, импульсный жидкостной лазер на красителях, с перестраиваемой длиной волны, а также коллиминированный источник света.

При выполнении работ проводились комплексные исследования, включающие в себе аналитическую обработку электрических, оптических, фото-

электрических и люминесцентных характеристик материалов и структур с применением современных оптических приборов, таких как монохроматор с двойной дисперсией (спектральное разрешение $\sim 0,024$ нм на длине волны 600 нм), запоминающий осциллограф, специальные детекторы для лазерного излучения, электронограф, рентгеноструктурный анализ и т.п.

Объектами исследований являлись монокристаллы, тонкие пленки и наночастицы соединений A^I , B^{III} и C^{VI} (GaSe, GaS, InSe, $AgIn_5S_8$, $Cu_3In_5Se_9$, $Cu_3Ga_5S_9$ и т.д.), твердые растворы $GaSe_{1-x}S_x$, барьеры Шоттки $In_2O_3-InSe-Pt$, гетеропереходы n-InSe/p-GaSe, InSe/ $GaSe_{1-x}S_x$. Такой выбор объекта определялся, прежде всего, особенностями кристаллической структуры этих материалов – слоистостью с резко выраженной анизотропией, прозрачностью в широком диапазоне частот и существованием развитой технологии получения совершенных кристаллов. С другой стороны на выбор объекта исследования существенное влияние оказало соотношение между шириной запрещенной зоны исследуемого класса полупроводников и энергией квантов излучения мощных источников света.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

- обнаружено нелинейное поглощение света в кристаллах InSe при лазерном возбуждении и определены механизмы этого явления;
- обнаружено просветление в области экситонного резонанса в кристаллах GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения;
- определены нелинейный коэффициент поглощения и показатель преломления в тонких пленках GaSe;
- обнаружено эффект заполнения зон в тонких пленках GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения;
- обнаружена тепловая нелинейность в InSe при лазерном возбуждении;
- обнаружена двухфотонная фотопроводимость в кристаллах $Cu_3Ga_5S_9$ при лазерном возбуждении;
- экспериментально наблюдаются двухфотонное и трехфотонное по-

глощения в тонких пленках GaS;

- наблюдается фотолюминесценция в гетероструктурах GaS-GaSe при двух и трехфотонном возбуждении лазерным светом;
- определена анизотропия подвижности неравновесных носителей тока методом измерения фотопроводимости в кристаллах GaSe при высоких интенсивностях возбуждения;
- обнаружено возникновение дрейфовой емкости в 2D кристаллах InSe;
- обнаружено сверхбыстрые фототоки в тонкослойной структуры InSe при лазерном возбуждении;
- разработан новый метод получения n-p структуры на основе тонких пленок InSe и AgIn_5S_8 ;
- предложен метод лазерной абляции для получения тонких пленок InSe и GaSe;
- созданы барьеры Шоттки на основе соединений In_2O_3 -InSe-Pt с высоким коэффициентом преобразования;
- созданы фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур ZnO-Cu InS₂;
- предложен новый способ изменения интенсивности лазерного излучения.

Практическая ценность

- обнаруженное в кристаллах InSe, GaSe и $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$ нелинейное поглощение указывает на перспективность применения этих кристаллов в качестве материалов и элементов квантовой электроники;
- эффект 2-х и 3-х фотонной фотолюминесценции, обнаруженный в гетероструктурах GaS-GaSe может служить основным методом исследования многослойных полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур.
- наблюдаемый в GaSe эффект заполнения зон неравновесными носителями при высоких уровнях оптического возбуждения позволяет создать на основе этих кристаллов полупроводниковый лазер;

– обнаруженные при комнатной температуре сверхбыстрые фототоки и интенсивное излучения в ближней ИК-области спектра показывают потенциальные возможности использования тонкослойной структуры InSe для быстродействующей электронной техники и технологии фотоники.

– оптические фильтры лазерного излучения, созданные на основе кристаллов GaSe и InSe, позволяют изменять интенсивность излучения различных лазеров более чем на два порядка и могут быть эффективно использованы в качестве отрезающего фильтра мощного лазерного излучения;

– разработанные, на основе соединений (In_2O_3 -InSe-Pt) барьеры Шоттки позволяют использовать их в качестве фотовольтаического преобразователя солнечной энергии;

– обнаруженные инверсия типа проводимости в тонких пленках AgIn_5S_8 и InSe могут быть применены для создания полупроводниковых p-n структур.

Основные положения, выносимые на защиту:

– механизмы нелинейного поглощения в слоистых кристаллах GaSe, InSe и $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$ при высоких уровнях оптического возбуждения;

– механизм возникновения двухфотонного и трехфотонного поглощения в тонких пленках GaS и GaSe под действием лазерного излучения;

– физическая основа и принцип действия полупроводникового лазера на основе кристаллов GaSe;

– причина особенности фотопроводимости анизотропных кристаллов GaSe при высоких интенсивностях возбуждения;

– механизм возникновения кванторазмерного эффекта в наночастицах InSe;

– механизм образования p-n перехода в тонких пленках AgIn_5S_8 и InSe при лазерном возбуждении.

– принцип действия оптических фильтров на основе кристаллов GaSe и InSe для лазерного излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра;

- принцип быстрого действия лазерных детекторов на основе кристаллов GaSe и InSe;
- механизмы образования барьеров Шоттки ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe-Pt}$) и гетероструктур ($\text{InSe/GaSe}_{1-x}\text{S}_x$) методами посадки на оптический контакт и лазерным излучением.

Публикации. Тема диссертации отражена в 87-и работах. Число опубликованных статей по диссертации - 87. Из них - 35 опубликованы в журналах, вошедших в список Scientific Citation Index: «Оптика и спектроскопия», «Известия ВУЗов, Томск», «Журнал физической химии», «Журнал технической физики», «Российские нанотехнологии». Следует также отметить статьи, опубликованные в журналах International Journal of Current Research (USA), Nanosystems: Physics, chemistry, mathematic; Chalcogenide Letters, Journal of Materials and Applications, Modern physics letters B.

Апробация. Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях, совещаниях, симпозиумах и семинарах: Республиканская научная конференция «Современные проблемы физики» (Баку, 2008); Международной конференции «Conf. Proce. of 6th Inter. Conf. on Tech. and Phys. Prob. of Pow. Eng. (ICTPE)» (Тегеран, Иран, 2010), Международной конференции «Vəzra olunan enerjı mənbələrində istifadə olunma problemləri və perspektivləri» (Баку, 2012), Аграрные науки XXI века. Актуальные исследования и перспективы (Санкт-Петербург, Россия), “International Conference Modern Trends in Physics” Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı 2017, 2019), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri Beynəlxalq Elmi Konfrans” (Gəncə 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022), ADİU, “Respublikamızda qida və tekstil sənəyesinin inkişafı perspektivləri və qarşıda duran vəzifələr”, Magistrantların və Gənc tədqiqatçıların “Fizika və astronomiya problemləri” Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı 2018), Tətbiqi fizika və energetikanın aktual məsələləri Beynəlxalq Elmi Konfransı(Sumqayıt 2018), Актуальные проблемы пищевой и легкой промышленности (Gəncə, GTU0, «Tətbiqi fizika və energetikanın aktual məsələləri

II Beynəlxalq elmi konfrans» (SDU, 2015, 2020), “Beynəlxalq Elmi Konfrans «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики» (СГУ), Международная научно–техническая конференция микро и нанотехнологии в электронике (Нальчик, Россия 2019, 2021), а также обсуждались на семинарах кафедры «Физики полупроводников».

Объем и структура. Диссертационная работа состоит из введения, шести оригинальных глав, заключения и содержит 370 страницы, в том числе 230 страниц текста 128 рисунков и 4 таблиц на 114 страницах и список литературы из 271 наименований на 22 страницах.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, научная новизна, практическая значимость проделанной работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию электрических, оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств тройных халькогенидов A^I , B^{III} и C^{VI} под действием обычных (классических) источников света.

Вторая глава диссертации посвящена изучению нелинейных оптических явлений в слоистых кристаллах халькогенидов элементов A^I и B^{III} под действием лазерного излучения.

Третья глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию процессов двухфотонного и трехфотонного поглощения в слоистых полупроводниках на основе элементов A^I , B^{III} и C^{VI} .

В четвертой главе диссертации рассматриваются неравновесные электронные процессы в бинарных и тройных халькогенидах.

В пятой главе представлены экспериментальные результаты получения наноструктур на основе кристаллов GaSe и InSe, анализ структуры и исследования их электрических, оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств.

Шестая глава диссертации посвящена практическому применению исследованных соединений на основе элементов A^I , B^{III} и C^{VI} .

ГЛАВА I. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЭЛМЕНТОВ A^I И B^{III}

Введение

Прогресс в области технического использования полупроводниковых приборов ставит перед исследователями новые задачи, связанные с поиском новых полупроводниковых материалов. В настоящее время проводятся интенсивные работы по исследованию сложных химических соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами. К числу таких соединений могут быть отнесены химические соединения на базе элементов и групп таблицы Менделеева. В настоящее время бинарные и тройные халькогенидные соединения привлекают все больший интерес в связи с тем, что они обладают комплексом исключительно важных свойств и находят широкое применение в различных областях новой техники. Всесторонние исследования физических свойств и разработка стандартной технологии синтеза, выращивания монокристаллов и получения тонких пленок каждого из этих соединений позволяют полностью раскрыть их практическую значимость и перспективы внедрения в производстве электронных приборов.

В данной главе приведены экспериментальные результаты исследования электрических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств бинарных и тройных халькогенидов на основе элементов A^I , B^{III} и C^{VI} . Слоистость кристаллической структуры бинарных и некоторых тройных соединений позволяют механическим способом и интеркаляцией получить нанослои в которых проявляются квантовые размерные эффекты. Среди таких соединений *InSe* и *GaSe* привлекают особое внимание, которые в настоящее время широко исследуются.

1.1. Механизмы токопрохождения и электрические параметры *InSe*

Среди двумерных кристаллов селенид индия наиболее популярен для широкого круга исследователей из-за простоты и большого разнообразия тех-

нологий получения сверхтонких пленок. Кристаллы InSe относятся к слоистым полупроводниковым соединениям типа A^3B^6 . Сильная ионно-ковалентная в слоях и ван-дер-ваальсова между слоями связи, позволяют механически получать пленки, состоящие из 4 и более монослоев. Слоистая структура кристалла InSe, обуславливает сильную анизотропию его свойств и главной причиной наблюдения некоторых эффектов, не характерных для других анизотропных полупроводников. Благодаря наличию низкой плотности поверхностных состояний (менее 10^{10} см^{-2}) эти кристаллы хорошо поддаются интеркалированию различными веществами, легко раскалываются, отслоившиеся поверхности оказываются зеркальными. Различные методы механической и химической обработки позволяют изготавливать образцы толщиной один микрон и менее [1-3]. Ультратонкие слои моноселенида индия обладают уникальными свойствами, качественно отличающимися его от других 2D кристаллов. В 2D образцах InSe, подвижность электронов максимальна. Этот параметр очень важен с точки зрения увеличения быстродействия устройств, которые создаются на его основе. По мнению ученых, InSe имеет большие перспективы для дальнейшего практического использования, поскольку его нанослои в сочетании с графеном и некоторыми другими функциональными двумерными кристаллами имеют шансы составить конкуренцию кремнию как основному материалу современной электроники [4-6]. Совершенство технологического оборудования и повышение точности измерительных приборов побуждают заново и более тщательно исследовать ранее изученные свойства кристаллов. Исследования электрических свойств слоистых кристаллов типа A^3B^6 , показали наличие в них неконтролируемых структурных дефектов, которые обусловлены смещением монослоев относительно друг друга в атомарном масштабе. Такие дефекты существенно влияют на электрические и фотоэлектрические свойства кристалла. Однако получение и изучение 2D-кристаллов соединений A^3B^6 и сравнение результатов с результатами аналогичных современных исследований крупных кристаллов ускорит инновацию новых идей.

Исследуемые монокристаллы селенида индия, были выращены методом

Бриджмена–Стокбаргера. Процесс выращивания проводился в автоматическом режиме, что позволило получить совершенные монокристаллы с натуральной зеркальной поверхностью. Образцы толщиной 100 – 200 мкм и площадью ~ 1 см² изготавливали путем скалывания крупных слитков. Омический контакт из индия наносился на свежесколотую поверхность образца термическим испарением в вакууме. При исследовании спектров поглощения использовали автоматизированный монохроматор с двойной дисперсией M833 с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350 – 2000 нм. Электрические параметры определялись стандартным методом эффекта Холла. Напряженность магнитного поля составляла ~ 11000 Гс. Измерения проводились в диапазоне температур 4,2 – 300 К для двух направлений, параллельного и перпендикулярного оптической оси “с”.

Все выращенные кристаллы имели n-тип проводимости, удельные электропроводности образцов, вырезанных из кристаллов в виде прямоугольника, представлены в табл. 1.1.1. На рисунке 1.1.1. представлен спектр поглощения образца 4 толщиной пленки InSe 85 мкм.

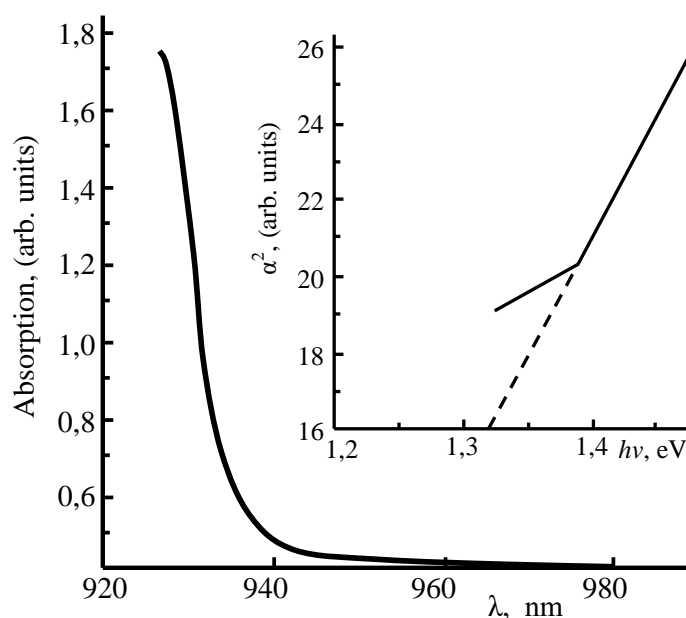


Рис. 1.1.1. Спектр поглощения тонкой пленки InSe.

Как видно из рисунка, край полосы поглощения расположен в ближней инфракрасной области спектра. Ширина запрещенной зоны в InSe, определенная по зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$, оказалась равной $E_g=1,32$ эВ. Отметим, что найденные значения ширины запрещенной зоны, хорошо согласуются с данными, приведенными в [7, 8, 9].

На основе измерений Холла определены основные электрические параметры, постоянная Холла (R), удельное сопротивление (ρ), концентрация носителей тока (n), подвижность (μ), тип проводимости тонких пленок InSe в // и \perp направлении к оптической оси «с».

Таблица 1.1.1. Электрические параметры тонких пленок InSe в направлении, перпендикулярном оптической оси «с»

кристалл №	300 К					77 К				
	d μm	ρ Ом·см	R Ом	μ см ² /В·с	n см ⁻³	ρ Ом·см	R Ом	μ см ² /В·с	n см ⁻³	тип
1.InSe	65	0,12	337	278	$1.8 \cdot 10^{15}$	0.8	1688	9100	$3.7 \cdot 10^{15}$	n
2.InSe	55	0.52	334	638	$1.8 \cdot 10^{15}$	0.68	1578	2321	$3.99 \cdot 10^{15}$	n
3.InSe	75	1.63	281	172	$3.6 \cdot 10^{16}$	1.45	1309	901	$4.7 \cdot 10^{15}$	n
4.InSe	85	1.83	305	16.6	$2.0 \cdot 10^{15}$	2.80	2256	805	$2.86 \cdot 10^{15}$	n
5.InSe	45	2.67	708	265	$1.8 \cdot 10^{15}$	2.02	9290	1134	$6.2 \cdot 10^{15}$	n
6.InSe	87	3.13	725	231	$1.9 \cdot 10^{15}$	3.78	4140	1095	$1.5 \cdot 10^{15}$	n

Данные для шести образцов в направлении, перпендикулярном оптической оси «с», при 300 и 77 К приведены в табл. 4.1. Как видно из таблицы, эти параметры в InSe сильно различаются для образцов, полученных из разных слитков. Никаких закономерностей зависимости подвижности от удельного сопротивления кристалла установить не удалось. Причиной этого, на наш взгляд, является сложность поведения дефектов в кристаллах. Следует отметить достаточно большое значение подвижности (~ 9000 см²/В·сек) для образца №1 при 77

К, что является очень важным параметром для изготовления быстродействующих детекторов лазерного излучения.

В таблице 1.1.2 для сравнения приведены те же данные одного из исследованных образцов для двух направлений, параллельного и перпендикулярного оптической оси “с”. Как видно из таблицы, удельное сопротивление и подвижность носителей тока зависят от ориентации токовых контактов, что свидетельствует о наличии сильной механической анизотропии в InSe.

Таблица 1.1.2. Сравнение электрических параметров тонких пленок InSe в направлении, параллельном и перпендикулярном оптической оси «с».

кристалл	ρ_{\perp}	n	μ_{\perp}	n	ρ_{\parallel}	μ_{\parallel}
№	Ом·см	см ⁻³	см ² /В·с	см ⁻³	Ом·см	см ² /В·с
InSe	5.2	$9.3 \cdot 10^{15}$	130	$9.3 \cdot 10^{15}$	$3.7 \cdot 10^2$	4.2

Температурные зависимости удельного сопротивления и концентрации носителей в широком диапазоне температур от 4,2 К до 300 К представлены на рисунке 1.1.2. Как следует из рисунка, удельное сопротивление в интервале температур 100–300 К остается практически постоянным, а концентрация электронов увеличивается с ростом температуры. Из зависимости $\rho(T)$ в диапазоне 20 – 100 К определена энергия активации примесного уровня, равная 48 мэВ [10].

На рисунке 1.1.3 представлена зависимость подвижности InSe от температуры. Мы видим, что в основном существуют две тенденции изменения подвижности. Сначала до 70 К наблюдается увеличение подвижности, а затем, начиная с этого значения, она снижается. Изменение холловской подвижности носителей тока с температурой подчиняется законам $\mu \sim T^{3/2}$ (<70 К) и $\mu \sim T^{-3/2}$ (>70К), что соответствует рассеянию носителей на примесных ионах и акустических колебаниях решетки.

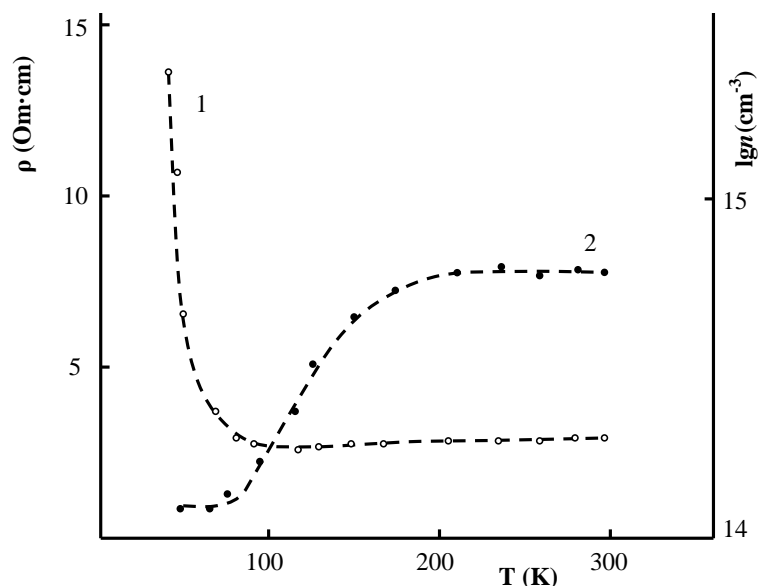


Рис. 1.1.2. Зависимости удельного сопротивления (1) и концентрации (2) от температуры тонких пленок InSe.

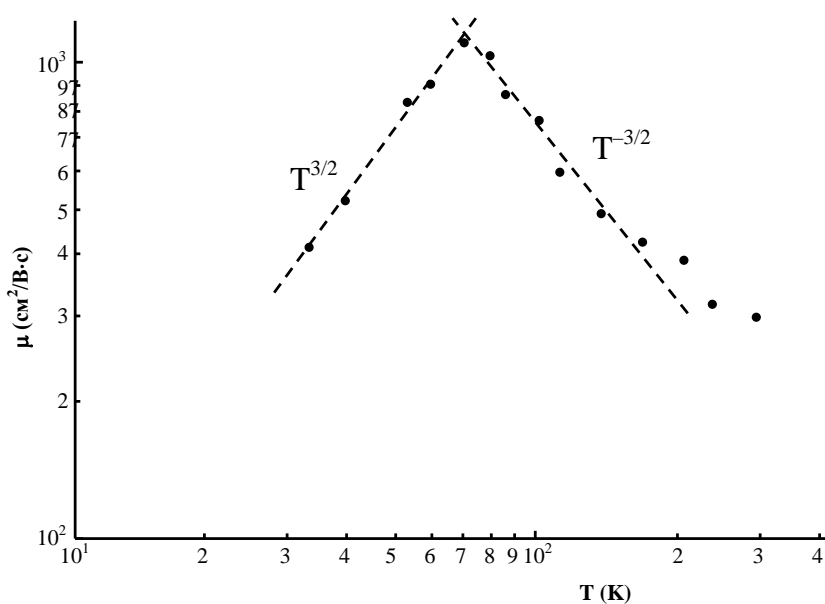


Рис. 1.1.3. Зависимость подвижности InSe от температуры.

1.2. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок GaSe

Одним из методов определения энергии активации носителей заряда в полупроводниках является метод использования температурной зависимости электропроводности. Удельная электропроводность является функцией концен-

трации и подвижности носителей заряда: $\sigma = en\mu_n$ (для полупроводников с электронной проводимостью, где n - концентрация равновесных электронов, μ_n - дрейфовая подвижность электронов) и $\sigma = er\mu_p$ (для полупроводников с дырочной проводимостью, где r - концентрация равновесных дырок, μ_p - дрейфовая подвижность дырок). Если подвижность носителей заряда не зависит от температуры или если зависимость $\mu(T)$ очень слаба по сравнению с зависимостью концентрации от температуры, то характер зависимости концентрации от температуры, имеет такой же вид, как и характер температурной зависимости удельной проводимости. Предположим, что полупроводник *GaSe* имеет p-тип проводимости и концентрация дырок равна N_a . В области низких температур, когда переход электронов из валентной зоны в зону проводимости незначителен, уровень Ферми находится выше потолка валентной зоны:

$$E_F = \frac{E_V - E_a}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{gN_V}{N_a} \quad (1.2.1)$$

Здесь E_V и E_a - энергетические уровни потолка валентной зоны и акцепторных центров, соответственно; N_V - плотность состояний валентной зоны; N_a - концентрация акцепторов; g - величина, называемая фактором спинового вырождения. Рассмотрим значение этой величины.

Число дополнительных примесных атомов акцепторного типа в единице объема кристалла равно N_a , и каждый атом может принять один электрон из валентной зоны. Однако электроны, переходящие из валентной зону, могут иметь один из двух возможных спинов. Таким образом, примесный уровень дважды вырожден. Это указывает на то, что нейтральное состояние акцепторной примеси, имеет вдвое больший статистический вес по сравнению с ионизированным состоянием. В этом случае $g=2$.

Согласно формуле (1.2.1) в области низких температур, температурная зависимостью уровня Ферми определяется границами N_V и kT . В высокотем-

пературной области $gN_V = N_a$ и уровень Ферми возрастает до значения $E_F = \frac{E_V - E_a}{2}$. Это увеличение приводит к тому, что зависимость концентрации от температуры подчиняется экспоненциальному закону и выражается следующей формулой:

$$n = N_V \exp\left(-\frac{E_V - E_a}{2kT} - \frac{1}{2} \ln \frac{gN_V}{N_a}\right). \quad (1.2.2)$$

При более высоких температурах, т. е. когда полупроводник становится вырожденным, уровень Ферми и концентрация дырок определяются как:

$$E_F = E_V - kT \ln \frac{N_V}{N_a}, \quad (1.2.3)$$

и

$$p = N_a \quad (1.2.4)$$

Уравнение (1.2.4) показывает, что акцепторные примеси полностью ионизированы. В температурной области ионизации примесных атомов, кривая зависимости $\sigma(T)$, определяется температурной зависимостью подвижности.

Для измерения зависимости $\sigma(T)$ используется несколько методов. Наиболее подходящим и точным методом измерения удельной электропроводности в тонких пленках является метод Ван-дер-Пау [11]. При применении этого метода необходимо, чтобы контакты, расположенные на образце, были омическими. Точечные контакты, нанесенные на тонкую пленку GaSe, были сформированы из расплавленного индия. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) симметрично расположенных на поверхности контактов представлена на рисунке 1.2.1. Как видно, характеристика симметрична относительно обоих

направлений поля и обладает очень слабой нелинейностью. В общем случае при контакте кристалла GaSe с индием всегда наблюдается небольшой потенциальный барьер [12]. Из-за образования барьера слабые ван-дер-ваальсовы связи в монокристаллах GaSe приводят к образованию линейных дислокаций в кристалле, что свидетельствует о флуктуациях энергии на дне зоны проводимости. Нелинейность указанной ВАХ вносит незначительную погрешность в измерение удельного сопротивления. Поэтому для измерения электропроводности, в ВАХ тонкой пленки GaSe измеренной в диапазоне $0 \div 30$ В, было выбрано напряжение 20 В.

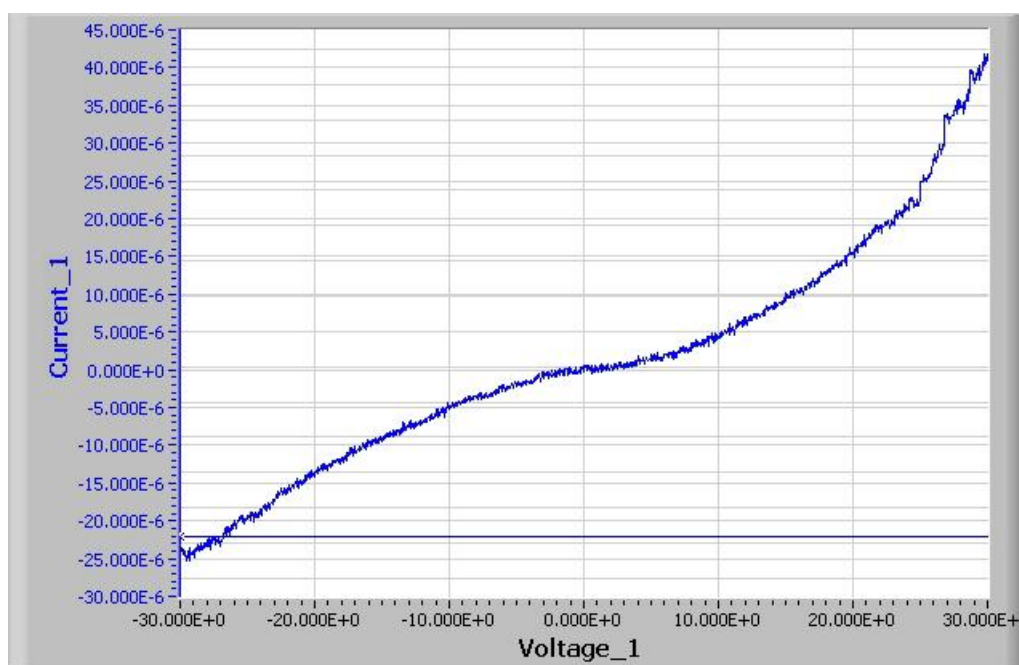


Рис. 1.2.1. ВАХ тонких пленок GaSe с омическими контактами из индия.

Температурная зависимость удельной электропроводности, измеренная при постоянном значении напряжения, изображена на рисунке 1.2.2. В диапазоне температур $200 \div 300$ К зависимость имеет экспоненциальный характер.

По наклону линейной зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ для энергии ионизации акцепторной примеси в тонкой пленке p-GaSe, получено значение $E_a=0,23$ эВ.

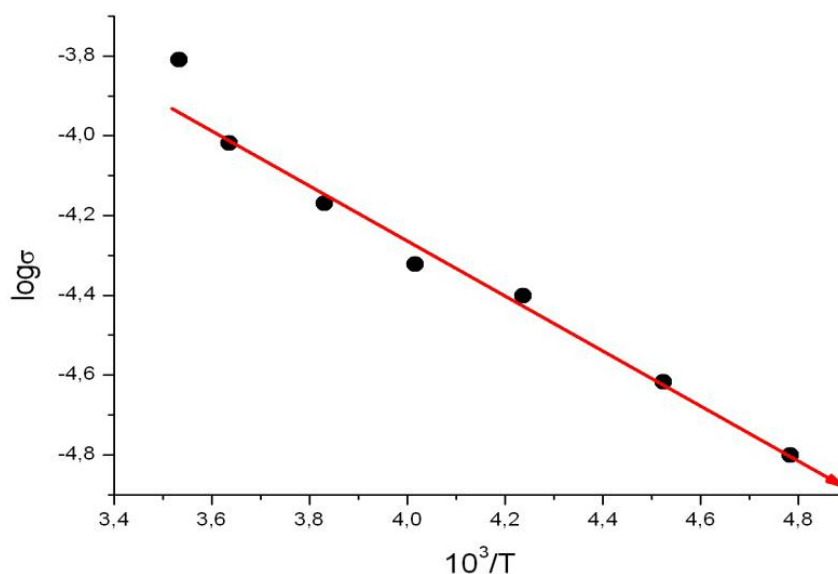


Рис. 1.2.2. Температурная зависимость удельной электропроводности тонких пленок GaSe

Из температурной зависимости электропроводности монокристаллов GaSe в интервале $300 \div 200$ К (рисунок 1.2.3), рассчитана высота акцепторного уровня от потолка валентной зоны, которая составляет 0,242 эВ [13]. Как видно, механизм активации носителей заряда в монокристаллическом GaSe отличается от механизма активации в тонкопленочном GaSe, состоящего из наночастиц. Известно, что в кристалле GaSe наряду с акцепторным уровнем существует и донорный уровень, но поскольку концентрация акцепторов больше концентрации доноров, кристалл имеет электропроводность p-типа. Поскольку монокристаллы в основном получают кристаллизацией из расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера, неизбежно наличие в периодической кристаллической структуре катионных и анионных вакансий, которые проявляются образованием уровней акцепторного и донорного типа в энергетической зоне диаграмма.

Если вакансия атомов галлия создает акцепторный уровень, то вакансия атомов селена создает донорный уровень. С другой стороны, в структуре кристалла дополнительные атомы селена являются примесями акцепторного типа, но их энергия ионизации больше энергии локализации уровня, создаваемого вакансиями галлия. На этом основании можно отметить, что именно дополни-

тельные атомы селена в наноструктуре, формируют электропроводность нанослоев GaSe.

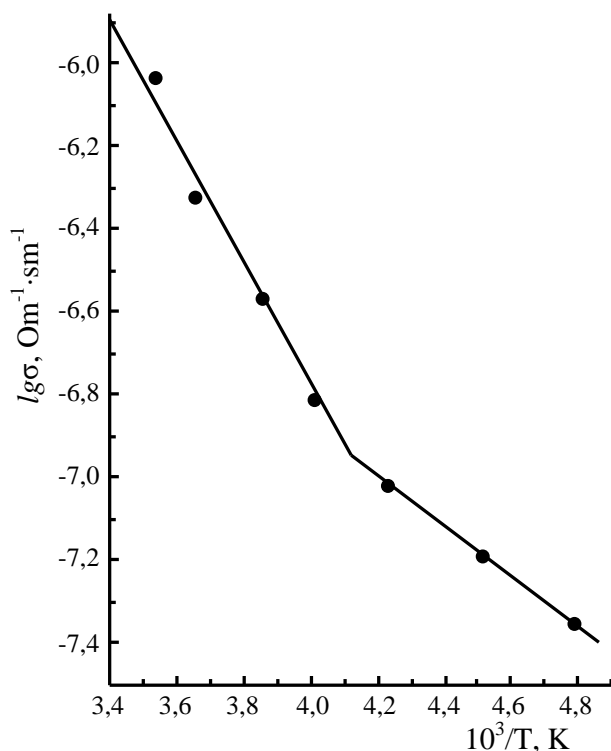


Рис. 1.2.3. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллов GaSe

1.3. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок GaSe легированных бором

Среди полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{VI}$, в случае синтеза без введения примесей и синтеза в нормальных термодинамических условиях, соединения с селеном и серой обладают р-типом электропроводности. Причиной этому является то, что в кристаллической структуре, где в стехиометрическом составе не выполняется условие нормальной валентности, легколетучие атомы селена и серы располагаются в вакантных узлах кристаллической решетки, Анионная вакансия селена или вакансия серы создают в запрещенной зоне энергетическое состояние, соответствующее акцепторному центру, а совокупность этих состояний создает акцепторный уровень на зонной диаграмме (ри-

сунок 1.3.1).

В кристалле GaSe, в широком диапазоне температур (77 – 300 K), дырки составляющие основу электропроводности, создаются за счет переноса электронов из валентной зоны на акцепторный уровень, расположенный на высоте 0,22 эВ. Во многих работах установлено, что эти уровни создаются за счет вакансий в кристаллической анионной подрешетке атомов селена [13-16]. Поскольку в легированном бором кристалле GaSe атомы бора изовалентны с атомами Ga, примеси бора могут легко заменить галлий в узлах в кристаллической решетки. В результате такого замещения не нарушается баланс электронейтральности в кристалле и кристалл остается проводником р-типа.

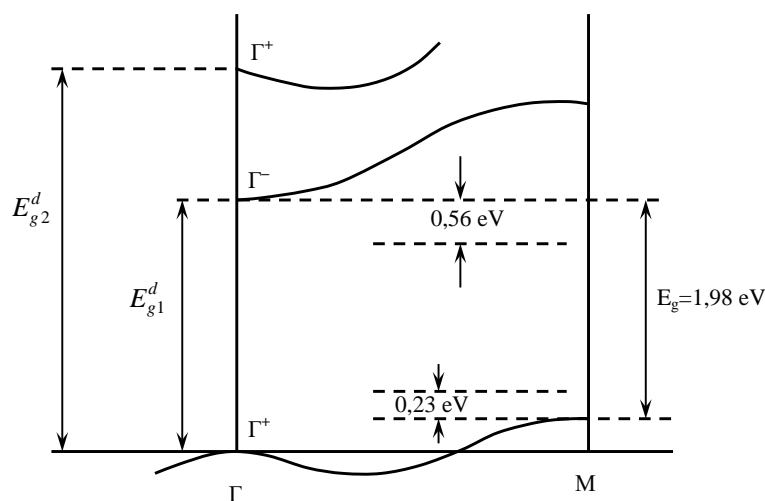


Рис. 1.3.1. Энергетическая зонная диаграмма монокристалла GaSe.

Валентные электроны изолированного атома бора имеют нестабильную конфигурацию s^2p^1 . Но, при конденсации, в силу одноэлектронного перехода $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$, она трансформируется в более энергетически устойчивую конфигурацию s^1p^2 . Для последней конфигурации переходы возможны по схеме $s^1p^2 + s^1p^2 \rightarrow s^1p^3 + s^1p^1$. Поэтому в многокомпонентных соединениях, примеси бора ведут себя многохарактерно. Например, в кристалле GaAs n-типа, примеси бора, в запрещенной зоне создают глубокие примесные уровни с глубиной залегания 0,55 и 0,70 эВ. После термической обработки, они превращаются в компенсированные акцепторные центры и исчезают.

Тонкие пленки GaSe, полученные методом SILAR, имеют электропроводность p-типа в широком диапазоне температур (110 – 450 К). Для измерения проводимости полученной тонкой пленки, на тонкую пленку были нанесены индиевые контакты и исследована вольт-амперная характеристика структуры In-GaSe-In. ВАХ была снята при темноте и освещении (рисунок 1.3.2).

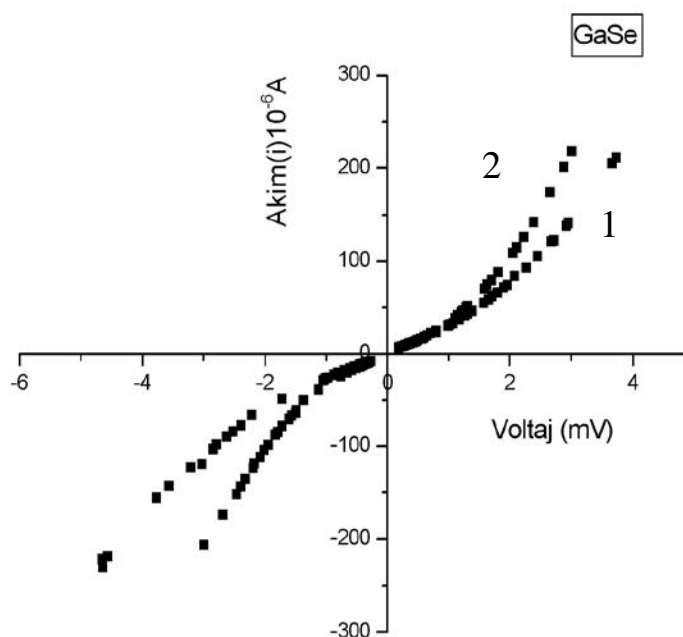


Рис. 1.3.2. ВАХ структуры In-GaSe-In при темноте (1) и освещении (2).

Как видно, характеристика нелинейна и напоминает небольшой барьерный ток. Такой тип нелинейных характеристик в кристалле GaSe обусловлен образованием специфических оксидных слоев на поверхности кристалла, выдерживаемого более 5-6 минут в нормальных атмосферных условиях, на поверхности образуется буферный слой и контакт индия, помещенный на этот слой, создает структуру In-Oxide-GaSe, в итоге мы имеем характеристики результирующего барьера [17]. Формирование буферного слоя на поверхности кристалла GaSe сильно зависит от концентрации и типа примесей, входящих в состав кристалла. Например, время формирования буферного слоя в кристалле GaSe с примесями диспрозия в 3-4 раза меньше, чем в чистом кристалле GaSe

[18]. Сопротивление тонких пленок GaSe измерялось при напряжении 4 В. В этом режиме нелинейностью вольт-амперной характеристики можно пренебречь.

Монокристаллы GaSe, легированные бором, были выращены методом Бриджмена. В процессе синтеза к веществу добавляли 0,5% примеси. Полученные монокристаллы представляли собой цилиндрические слитки диаметром 14 мм и длиной 80 мм и по своим свойствам представляли собой однородный легкообрабатываемый материал, который можно было полировать в направлении, выбранном для любой кристаллической оси. Удельное сопротивление прямоугольных образцов изготовленных из кристалла, при комнатной температуре составляло $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Температурная зависимость проводимости изображена на рисунке 1.33.

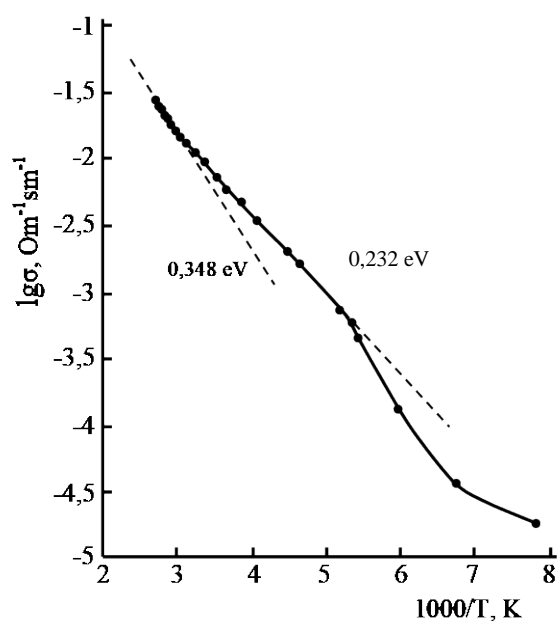


Рис. 1.3.3. Температурная зависимость электропроводности тонкой пленки GaSe.

Зависимость $\lg \sigma \sim \frac{1000}{T}$ можно разделить на две части: низкотемпературную (100–300 К) и высокотемпературную (300–450 К) области. В области низких температур в интервале 200-300 К, зависимость $\lg \sigma \sim \frac{1000}{T}$ носит чисто экспоненциальный характер. Это означает, что в этом интервале концентрация

носителей заряда в кристалле экспоненциально возрастала с ростом температуры, но их подвижность не зависела от температуры. Такой случай типичен для механизма рассеяния носителей заряда на нейтральных примесных центрах. Время релаксации в механизме рассеяния на нейтральных примесных центрах определяется по формуле [19]:

$$\tau_p = \frac{\pi m_p^*}{10ahN_n}$$

Здесь m_p^* – эффективная масса дырок, a – первый эффективный боровский радиус для внешнего электрона примесного атома, N_n – концентрация нейтральных примесных центров, h – постоянная Планка. Как видно, время релаксации в этом случае не зависит от температуры. Поэтому это рассеяние может проявляться в основном при низких температурах, но при более низких температурах (100 – 200 К) наблюдается отклонение $\sigma(T)$ от экспоненциальной зависимости, что можно объяснить локализацией свободных носителей заряда на мелких уровнях примеси. Рассчитана энергия ионизации акцепторных центров в интервале температур (200 – 300 К), которая оказалась равной 0,232 эВ. Следовательно, электропроводность в тонких пленках GaSe, легированных бором, в области низких температур, формируется за счет акцепторных центров с энергией ионизации 0,23 эВ, как и в кристалле GaSe. В области высоких температур экспоненциальная зависимость проводимости от температуры сохраняется. Однако энергия активации носителей заряда здесь равна 0,348 эВ. Следовательно, энергия перехода электронов из валентной зоны на примесный уровень при термическом возбуждении составляет 0,348 эВ. Можно предположить, что этот уровень обусловлен примесями бора.

1.4. Электропроводность монокристаллов $AgIn_5S_8$, обусловленная донорными примесями

Явления переноса электрических зарядов в полупроводниках сопровож-

дается процессами генерации и рекомбинации носителей зарядов, на которые влияют термодинамические состояния среды и другие внешние факторы (различного рода излучения), и в итоге формируются электрофизические свойства кристалла при данном условии. Поэтому для полного описания механизма токопрохождения в полупроводниках, требуется всестороннее и тщательное исследование как равновесных, так и неравновесных электронных явлений.

Монокристалл соединения $AgIn_5S_8$ относится к дефектным полупроводникам, в анионной подрешетке кристалла имеются 25% вакансии, которые играют основную роль в формировании электрических и фотоэлектрических свойств кристалла. Выращенные нами кристаллы $AgIn_5S_8$ имели n-тип проводимости, а удельная электропроводность при 300 К составила $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Концентрация электронов проводимости при комнатной температуре равна $1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Достаточно высокое значение концентрации равновесных электронов и низкое значение Холловской подвижности ($\mu=4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К) свидетельствует о наличии в кристалле большой концентрации дефектов. В процессе синтеза и выращивания монокристаллов соединения $AgIn_5S_8$, нами использованы способы, исключающие возможности образования вакансии легколетучего компонента в большой концентрации. Размеры выращенных нами монокристаллов равны $10 \times 6 \times 80 \text{ мм}^3$. Для измерения электропроводности изготавливали образцы с размерами $1 \times 3 \times 7 \text{ мм}^3$. Поверхности образца подвергались шлифовке и полировке, а затем промывались в 10 %-ном растворе хромпика (дихромат калия – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в течение 10-15 минут. После этого, образец полоскали в дистиллированной воде, разбавленной нашатырным спиртом. На торцы высушенных образцов наносили контактирующий материал – аквадаг. Изучение вольт-амперной характеристики системы аквадаг – $AgIn_5S_8$ в широком диапазоне температуры показало, что характеристика имеет омический характер в интервале $0 \div 10^3 \text{ В/см}$ напряженности электрического поля.

Температурная зависимость удельной электропроводности в диапазоне $180 \div 650 \text{ К}$ представлена на рисунке 1.4.1. Зависимость имеет обычный полу-

проводниковый характер с двумя линейными участками в масштабе $\lg \sigma \sim 10^3/T$. Из наклона прямолинейных участков определены энергии активации носителей зарядов. При низких температурах проводимость обусловлена ионизацией примесного уровня с глубиной залегания 0,26 эВ. В интервале 300 ÷ 500 К в проводимости превалирует вклад электронов, возбужденных из глубины 1,62 эВ. Выше 550 К удельная проводимость почти насыщается, а выше 650 К в контакте аквадаг – $AgIn_5S_8$ появляются токовые неустойчивости.

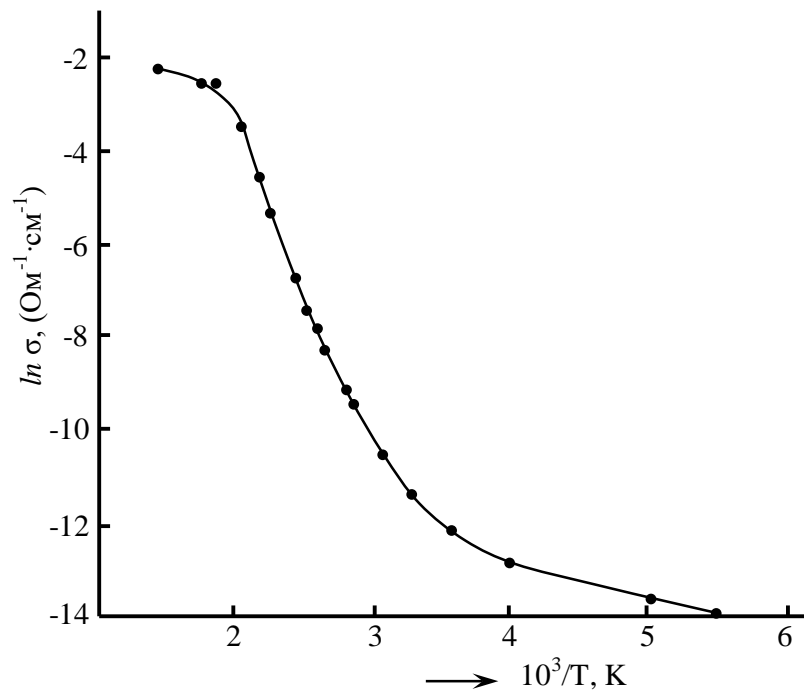


Рис. 1.4.1. Температурная зависимость удельной электропроводности монокристаллического образца $AgIn_5S_8$.

Спектр фотолюминесценции монокристалла $AgIn_5S_8$ состоит из одного пика с максимумом при 1,6 эВ [20]. Как видно, энергия активации носителей заряда, обуславливающие электропроводность в интервале температуры 300-500 К, сопоставима с энергией излучательного перехода неравновесных электронов. Здесь можно сделать вывод о том, что найденные нами энергии активации носителей зарядов 0,26 и 1,6 эВ, являются параметрами связанными со строением кристаллической структуры, а не наличием какими то чужеродными

примесями или другими дефектами.

1.5. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$

Фотопроводимость монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$ изучена в работа [21]. Несмотря на большой объем исследования, некоторые особенности фотоэлектрических свойств не были интерпретированы, т.к. причина возникновения апериодической осцилляции в спектре фототока в высокоомных кристаллах и зависимость формы спектра и напряженности приложенного электрического поля не выяснены. В дальнейшем изучены спектры и температурная зависимость фототока в монокристаллических образцах $Ag_3In_5Se_9$, выращенных методом медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры. При комнатной температуре удельное сопротивление и концентрация равновесных носителей тока в них составили $2 \cdot 10^6$ Ом·см и $3 \cdot 10^{12}$ см⁻³, соответственно.

Измерение фототока в широком интервале температуры нами изучено в стационарном режиме при постоянном освещении образца. Напряженность электрического поля была направлена перпендикулярно кристаллографической оси \vec{c} , а возбуждающий луч падал на поверхность параллельной плоскости (\vec{a}, \vec{b}) . Типичные спектры фототока при 295 и 180 К представлены на рисунке 1.5. Напряженность поля для обоих спектров одинакова и равна 50 В/см. Область фоточувствительности образца находится в диапазоне $1 \div 1,5$ эВ энергии электромагнитного излучения. Длинноволновый край спектров сформирован смешанными полосами примесной фотопроводимости. Характерные участки спектров обозначены стрелками.

При 295 К максимум спектра находится при 1,18 эВ, что на 0,04 эВ меньше ширины запрещенной зоны, найденной в [22]. С понижением температуры максимум спектра смещается в сторону высоких энергий. Плечо спектра, указанное стрелкой 3, по всей вероятности характерно межзонному оптическому переходу. Очевидно, то, что примесная фотопроводимость превалирует над собственной фотопроводимостью, это означает, что в механизме рекомбинации

неравновесных носителей большую роль играют поверхностные состояния.

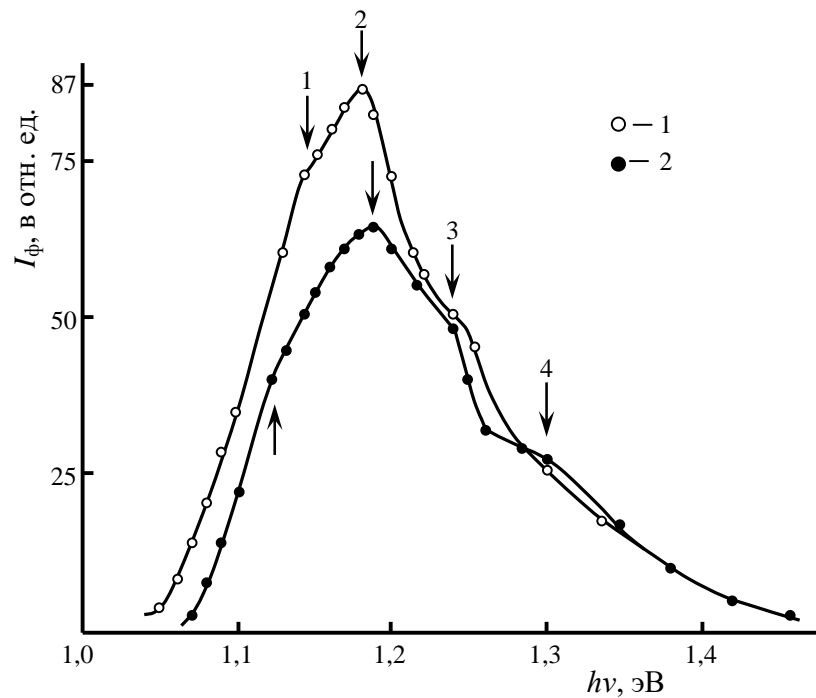


Рис. 1.5.1. Спектр фототока в $Ag_3In_5Se_9$ при 180 (1) и 295 (2), $E=50$ В/см.

При 180 К на спектре ФП наблюдается еще одно плечо, обозначенное стрелкой 4. Оно обусловлено электронным переходом на 1,3 эВ. Подобное искривление коротковолнового края спектра фототока для низкоомных кристаллов, также обнаружена в работе [23].

Температурная зависимость фототока монокристаллов показала, что около 210 К в кристаллах $Ag_3In_5Se_9$ происходит смена механизма фотопроводимости. На рисунке 1.5.2 изображена зависимость $I_{\phi}(T)$ при возбуждении кристалла излучением с $\lambda=1,050$ мкм. Как видно, в интервале 200 ÷ 220 К, одновременно действуют оба механизма. Увеличение фоточувствительности кристалла с ростом температуры в интервале 200 ÷ 220 К, наблюдается в нескольких соединениях типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$ [24, 25]. Поэтому можно предположить, что это явление связано со структурными особенностями таких соединений.

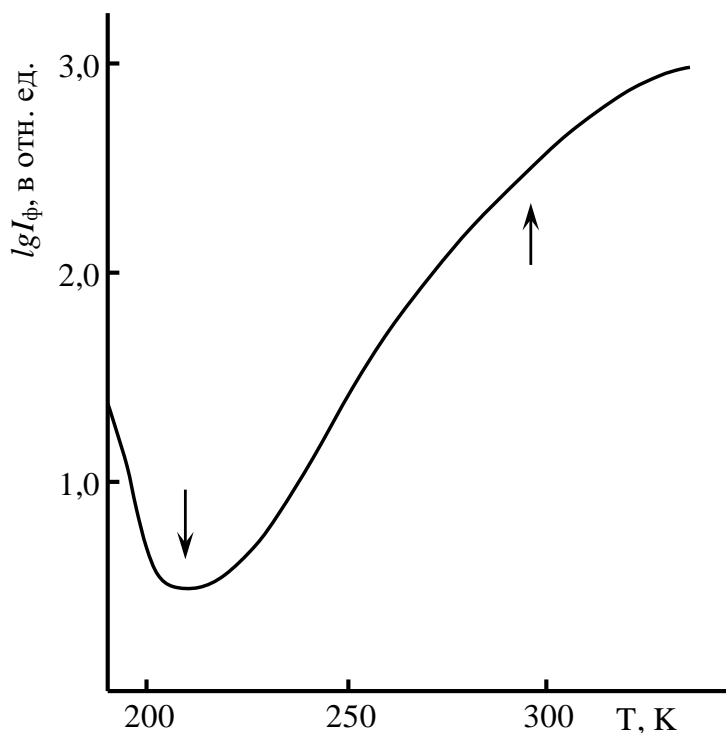


Рис. 1.5.2. Зависимость фототока от температуры при возбуждении излучением с $\lambda=1,05$ мкм.

Спектры фототока $Ag_3In_5Se_9$ снимались также при 210 К (рис. 1.5.3). Область фоточувствительности при такой температуре значительно расширена по сравнению с предыдущими спектрами. В интервале 0,5-1,0 эВ появилась примесная фотопроводимость, стимулированная электрическим полем. Как видно из рисунка с увеличением напряженности электрического поля на спектре ФП зарождается новая примесная полоса. Максимум пика этой полосы смещается в сторону больших энергий с повышением напряженности поля, т.к. при 318 В/см пик находится при 0,68 эВ, а при 500 В/см – 0,74 эВ.

Плечо спектра около 1,22 эВ с увеличением напряженности исчезает. Однако, при 500 В/см на спектре появляется новое плечо около 1,5эВ. Пик основной полосы спектров фототока находится при 1,16 эВ и не смещается с изменением напряженности электрического поля. Анализируя полевую зависимость спектров ФП в интервале температур 200 ÷ 220 К получили, что с ростом напряженности фоточувствительность образца повышается, а в интервале

0,5÷1эВ появляется примесная фотопроводимость, стимулированная электрическим полем.

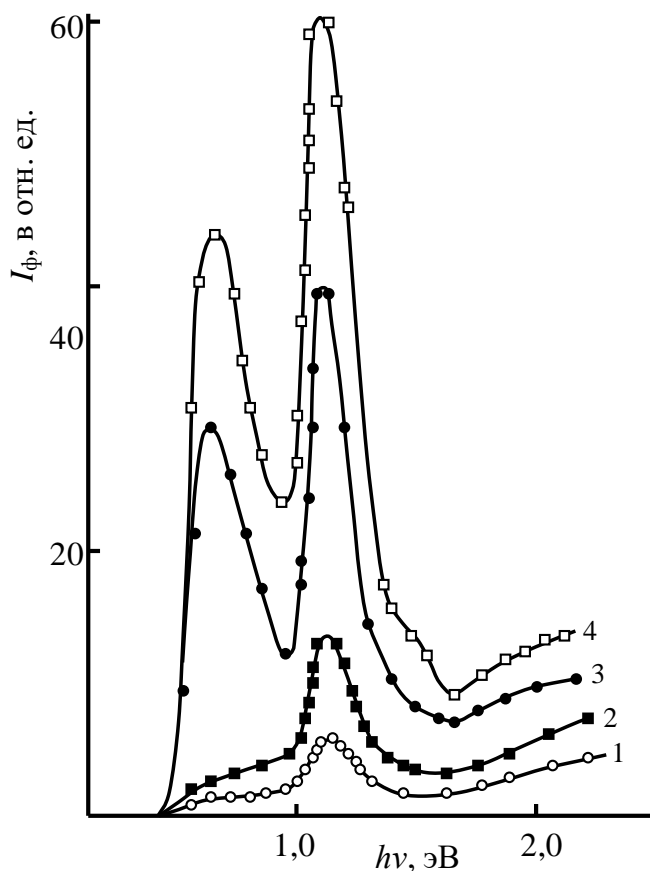


Рис. 1.5.3. Спектры фототока в $Ag_3In_5Se_9$, при температуре 210 К.

E , В/см: 1 – 40; 2 – 100; 3 – 318; 4 – 500.

1.6. Фотоэлектрические явления в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$.

Монокристаллические образцы $Cu_3Ga_5Se_9$ была изготовлена из монокристаллических слитков, выращенных при медленном охлаждении сплава сразу после синтеза. Размеры образцов составляли $0,5 \times 2 \times 6$ мм³. Освещение образцов при различных температурах П-образным световым импульсом лампы накаливания, показало, что в них отсутствуют уровни прилипания, способные удерживать неравновесные носители заряда длительное время (хотя бы несколько часов). Поэтому во всех образцах фотопроводимость исследовалась в режиме модуляции (частотой 80 Гц) освещенности кристалла при фиксированной или

изменяющейся с постоянной скоростью температуре. В измерениях учитывалось распределение интенсивности луча по длине электромагнитных волн. На рисунке 1.6.1 показан спектр фототока в $Cu_3Ga_5Se_9$ при 291 и 233 К.

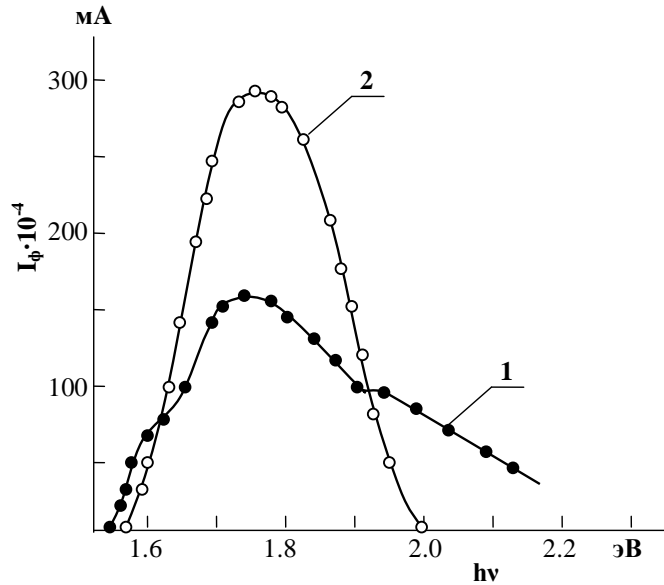


Рис. 1.6.1. Спектр фотопроводимости в $Cu_3Ga_5Se_9$ при температурах 291 (2) и 233 К (1).

Кривая 1, изображающая спектр фототока при 233 К, делится на три характерных участка и охватывает область энергии излучения $1,5 \div 2,2$ эВ. К первому участку относится интервал $1,5 \div 1,65$ эВ, где расположен длинноволновый край спектра. На краю спектра наблюдаются изломы. Точку перегиба соответствует энергия 1,6 эВ. Максимум спектра фототока находится при 1,71 эВ. Учитывая то, что длинноволновый край спектра фототока размыт и не подчиняется экспоненциальному закону, тогда имеет смысл отнести энергии, соответствующие точке перегиба или максимуму спектра фототока, к характерным энергиям, описывающим электронные переходы в кристалле. Следовательно, судя по кривой 1, при температуре 233 К в образцах $Cu_3Ga_5Se_9$ наблюдаются следующие критические энергии: 1,6; 1,71 и 1,92 эВ. Здесь значение 1,71 эВ является минимальной шириной запрещенной зоны $Cu_3Ga_5Se_9$ при данной температуре. Энергия 1,92 эВ, также описывает переход электронов из валентной зоны в зо-

ну проводимости. При этом можно предположить, что конечное энергетическое состояние, которое находится примерно на 0,21 эВ выше дна зоны проводимости, обладает большой крутизной по параметру $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$, чем у дна зоны проводимости. Однако, наличие оптического перехода, высотой 1,97 эВ, уже наблюдалось из спектра диффузного отражения [26].

Одним из наиболее интересных свойств кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ является то, что при температуре жидкого азота, образцы почти не фоточувствительны, а с нагревом кристалл начинает более заметно чувствовать свет и светочувствительность неуклонно возрастает с ростом температуры до 350 К.

1.7. Фотопроводимость и спектр коэффициента поглощения в соединении $Cu_3In_5Se_9$

Исследование спектра $Cu_3In_5Se_9$ проводилось в режиме модуляции интенсивности возбуждающего луча [27]. При использованной частоте модуляции 80 Гц, длительность светового импульса была много больше времени инерции и релаксации стационарного фототока. Переменный сигнал детектировался и подавался на самопишущий потенциометр, который непрерывно записывал спектр фототока в относительных единицах.

На рисунке 1.7.1 приведен спектр фотопроводимости $Cu_3In_5Se_9$ при 77 (кривые 2 и 3) и 300 К (кривая 1). Как видно из рисунка, кристаллы имеют фоточувствительность в интервале 0,8 ÷ 1,55 эВ. С понижением температуры от 300 до 77 К, чувствительность увеличивается в $\sim 10^2$ раз. Энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны, вычисленная из спектров фотопроводимости по критерию Мосса, равна 1,07 и 0,96 эВ при 77 и 300 К, соответственно, а температурный коэффициент равен $-4,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Длинноволновый край спектров фототока в $Cu_3In_5Se_9$ при 300 К и при 77 К, размыт примесной фотопроводимостью и предполагаемым распадом эксито-

НОВ.

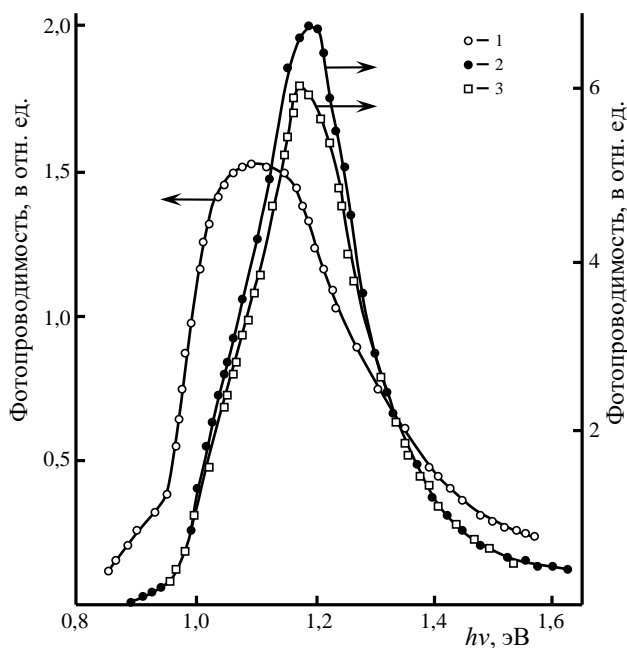


Рис. 1.7.1. Спектр фотопроводимости соединения $Cu_3In_5Se_9$ при 77 (2, 3) и 300 К (1).

Как было отмечено в работах [28, 29], электропроводность кристаллов $Cu_3In_5Se_9$ ниже комнатной температуры, обусловлена мелкими донорными уровнями, которые полностью ионизируются при температуре выше 180 К за счет тепловой энергии. Следовательно, наблюдаемая примесная монополярная фотопроводимость при 300 К в интервале 0,85 ÷ 0,95 эВ, возникает в результате оптического перехода электронов из валентной зоны в опустошенный примесный уровень. При низких температурах, электроны на этих уровнях локализованы и поэтому на спектре 2 при 77 К, примесная фотопроводимость не наблюдается. Эффективное сечение захвата примесных уровней, ведущих себя как уровни прилипания, имеет отталкивающий характер. И так, если после охлаждения кристалла облучать его белым светом, а затем снять спектр фотопроводимости (кривая 3), то амплитуда максимума фототока уменьшается. Некоторая компенсация фототока, видимо, обусловлена захватом неравновесных носителей тока, создаваемых собственным светом, уровнями прилипания. Небольшой

горб в длинноволновом крае спектров 2 и 3, видимо, обусловлен экситонным поглощением. Вклад распада экситонов в фотопроводимость в данном случае незначителен. В связи с этим допущенная погрешность при определении значения ширины запрещенной зоны при 77 К пренебрежимо мала.

На рисунке 1.7.2 представлен спектр коэффициента поглощения в монокристалле $Cu_3In_5Se_9$ при 100 К в масштабе $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$.

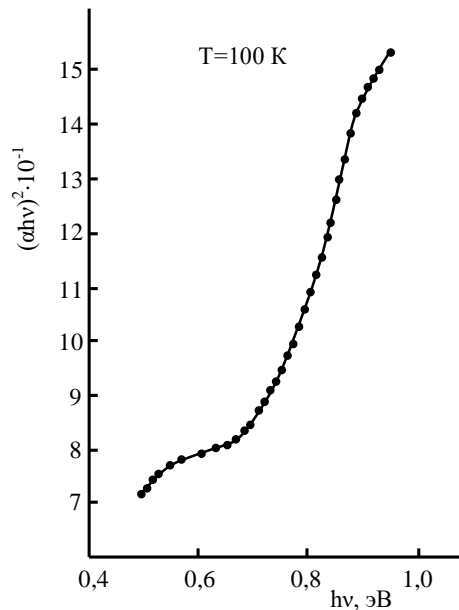


Рис. 1.7.2. Спектр коэффициента поглощения соединения $Cu_3In_5Se_9$ при 100 К.

Анализ фотоэлектрических и оптических измерений позволяет считать, что край фундаментального поглощения монокристаллов $Cu_3In_5Se_9$ формируется межзонными оптическими переходами. Однако, α в области фундаментального поглощения принимает большие значения, поэтому измерение коэффициента поглощения в образцах с толщиной 60 мкм и более в области фундаментального поглощения затруднено. На представленном спектре можно выделить два характерных участка, связанных с примесным поглощением. Первый участок охватывает $0,5 \div 0,7$ эВ, а второй участок $0,8 \div 0,9$ эВ. Примесное поглощение около 0,9 эВ наблюдается также на спектре фотопроводимости. Из сравнений спектров фототока и коэффициента поглощения можно сказать, что

глубина залегания примесного уровня составляет $0,06 \pm 0,001$ эВ. Примесное поглощение, характеризуемое первым участком спектра, более четко выражается при комнатной температуре.

1.8. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$

Спектры коэффициента поглощения и фотопроводимости монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$ в области края фундаментального поглощения исследованы в работах [30, 31, 32]. Монокристаллические образцы, выращенные разными методами содержат большое количество вакантных узлов в анионной и катионной подрешетке. В области фундаментального поглощения оптические переходы электронов существенным образом происходят при участии уровней, обусловленных этими вакансиями. Проведенные нами исследования спектров фотолюминесценции при разных температурах и уровнях оптического возбуждения [33, 34], позволили определить параметры и некоторые поведения этих уровней в генерационно-рекомбинационных процессах неравновесных электронов.

Спектры фотолюминесценции образца $Cu_3Ga_5Se_9$, при температуре 85 К, подвергнутого лазерному отжигу, показаны на рисунке 1.8.1. Кривая 1 снята при возбуждении кристалла лазерным излучением 0,8 Вт, а кривая 2 при 2 Вт. Светимость кристалла при обоих уровнях возбуждения почти одинакова, несмотря на то, что средняя мощность излучения в этих случаях отличается почти в три раза.

Полосы излучений “В” и “С” хорошо различимы при больших уровнях возбуждения. Однако “Е” и “М” разделяются относительно при слабой мощности. С увеличением уровня возбуждения максимумы полос излучений «М», «Е» и «К» смещаются в область высоких энергий. Таким образом, характер смещений максимумов полосы излучений с изменением температуры и уровней возбуждения кристалла, а также слабая зависимость интенсивности люминесценции в области высоких уровней возбуждения, свидетельствовало о том, что по-

лосы излучений “М”, “Е” и “К” обусловлены рекомбинацией донорно-акцепторных пар.

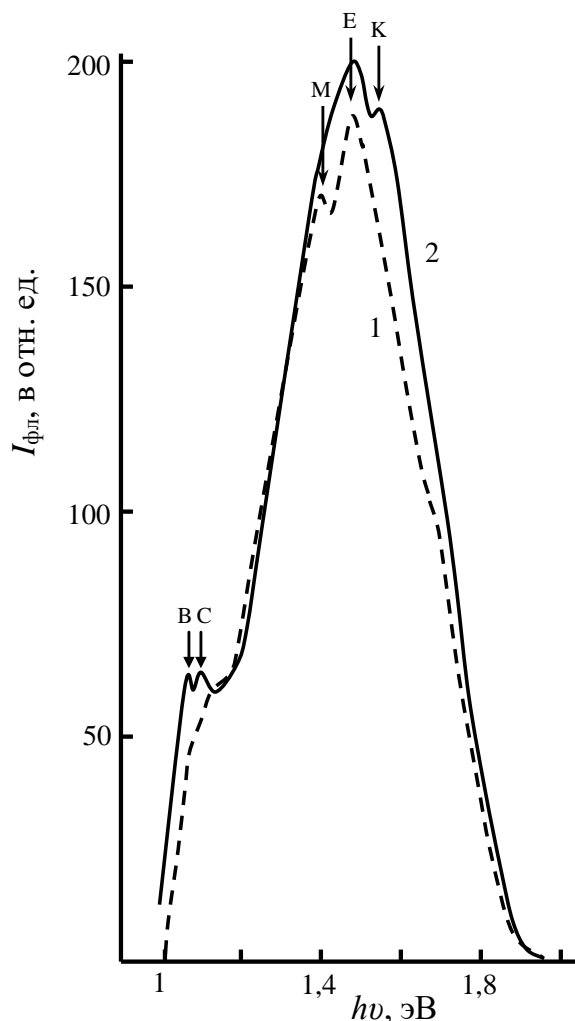


Рис. 1.8.1. Спектры фотолуминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при 85 К, выращенного методом медленного охлаждения и подвергнутого лазерному отжигу: 1 – мощность возбуждения 0,8 Вт; 2 – мощность возбуждения 2 Вт.

Сравнение спектров излучений кристаллов при 85 К, до и после лазерного отжига показывает, что интенсивности люминесценции в полосах “А”, “В” и “С” после лазерного отжига ослабевают, а в полосах “М”, “Е”, “К” и “L” усиливаются. Таким образом, предположение о том, что часть катионов и избыточных атомов селена под действием мощного лазерного излучения занимают вакантные анионные узлы решетки, еще раз оправдываются.

1.9. Спектры фотолюминесценции и коэффициента поглощения тонких пленок $Cu_3Ga_5Se_9$

Коэффициент поглощения поликристаллических тонких пленок соединения $Cu_3Ga_5Se_9$, полученных на стеклянной подложке, нагретой до температуры 510 К во время осаждения вещества, исследован в интервале энергии электромагнитных излучений 0,9÷2,2 эВ. Измерения проводились на двух пленках отличающихся лишь по толщинам, которые составили 7÷8 и 15÷17 мкм. Коэффициент поглощения вычислили по формуле:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d_1 - d_2} \ln \frac{I_2}{I_1}, \quad (1.9.1)$$

где d_1 и d_2 – толщины пленок, I_1 и I_2 – интенсивности, проходящих через пленки лучей, определенные приемником излучения в относительных единицах. Вычисленные спектры α при разных температурах представлены на рисунке 1.9.1. У края спектров четко выделяются три полосы поглощения. Максимумы этих полос находятся при 1,34; 1,49 и 1,54 эВ и определяют энергии характерных оптических переходов электронов.

Подобные переходы были обнаружены в спектре поглощения монокристаллических слитков $Cu_3Ga_5Se_9$, что и свидетельствует об идентичности стехиометрических составов пленки и кристалла. Однако, подобные электронные переходы при исследовании электрических и фотоэлектрических свойств тонких пленок соединения $Cu_3Ga_5Se_9$ [35, 36], не выявлены. Граница спектра собственного поглощения начинается с 1,7 эВ и имеет резко увеличивающийся характер с увеличением энергии кванта. Поэтому можно подтвердить, что край полосы собственного поглощения, формируется прямым межзонным переходом. С ростом температуры, край смещается в сторону длинных волн, а примесное поглощение усиливается.

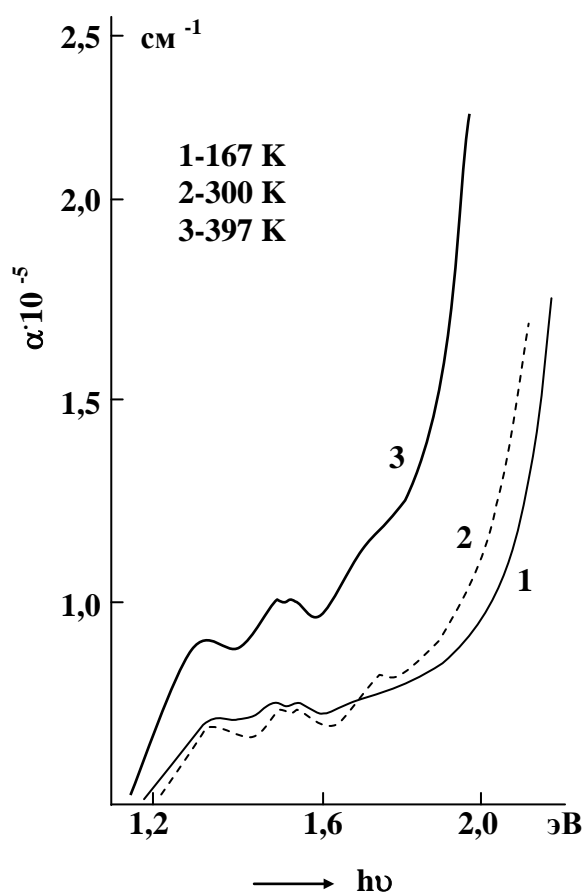


Рис. 1.9.1. Спектр коэффициента поглощения поликристаллической тонкой пленки соединения $Cu_3Ga_5Se_9$ толщиной $7\div 8$ мкм; Т, К: 1-167; 2-300; 3-397.

Излучение спектров поглощения показало, что в пленках $Cu_3Ga_5Se_9$ имеет место дополнительная полоса поглощения около 1,1 эВ, чем в предыдущей пленке (рис. 1.9.2). Однако здесь α начинает расти с 2,1 эВ. Видимо, край полосы поглощения в этом случае сформирован переходом валентная зона – подзона зоны проводимости, обнаруженный на спектре диффузного отражения и фотопроводимости образцов, отожженных в парах селена. Таким образом, приходим к выводу, что примесный уровень с глубиной залегания 1,1 эВ обусловлен избыточными атомами селена в соединениях $Cu_3Ga_5Se_9$.

Спектры фотолюминесценции пленки, полученной на стеклянной подложке с температурой 470 К показаны на рисунке 1.9.3. В отличие от кристалла, с нагревом пленки от 100 К до комнатной температуры, свечение пленки полностью исчезает. Кривая 1 изображает спектр при 100 К, снятый при воз-

буждении лазерным излучением со средней мощностью 0,88 Вт. С ростом температуры, пики при 1,03 эВ и 1,44 эВ не смещаются по оси абсцисс, а пики при 1,265 и 1,32 эВ смещаются в сторону больших энергий. Полосы излучений в интервале 1,5÷1,7 эВ, обнаруженные на кристалле, отсутствуют на спектрах пленки.

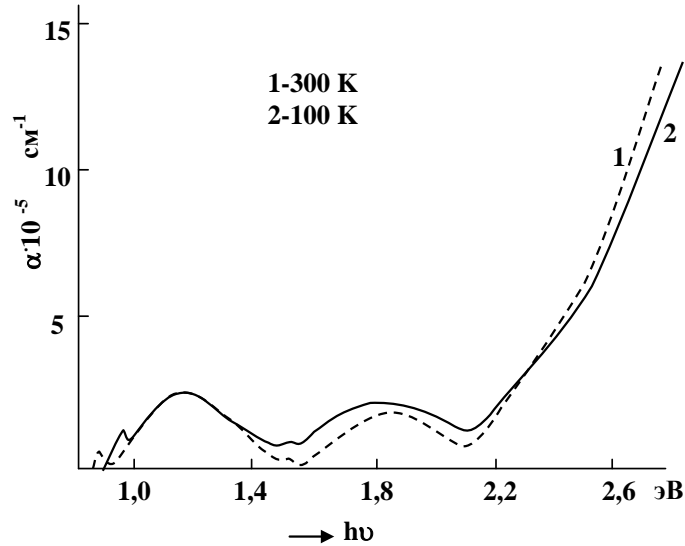


Рис. 1.9.2. Спектр оптического поглощения поликристаллической тонкой пленки $Cu_3Ga_5Se_9$ толщиной 15-17 мкм; Т, К: 1 – 300; 2 – 100.

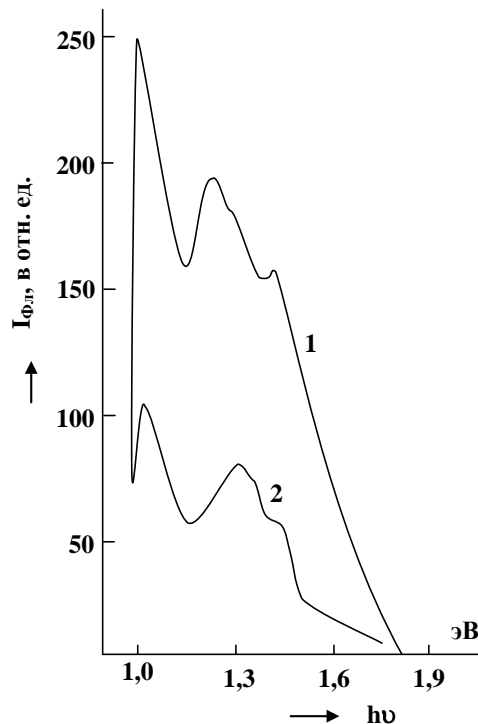


Рис. 1.9.3. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки соединения $Cu_3Ga_5Se_9$; Т, К: 1-100; 2-300.

Сложное полупроводниковое соединение $Cu_3Ga_5Se_9$ обладает рядом важных свойств, представляющих большой практический интерес. При 100 К монокристаллические образцы этого соединения почти не обладают фоточувствительностью и с увеличением температуры до 400 К, фоточувствительность их неуклонно возрастает. В области высокой температуры, на люкс-амперных характеристиках кристалла, область насыщения фототока не наблюдается, а время жизни неравновесных носителей составляет $\sim 10^{-7}$ с. Учитывая вышеизложенные свойства монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, мы имели возможность изготовить на их основе фотоприемники концентрированного электромагнитного излучения [250].

С целью изучения механизма генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5Se_9$, нами исследованы спектры катодо- и фотолюминесценции при разных температурах и уровнях возбуждения кристалла. При этом образцы подвергались термическому и лазерному отжигу.

Облучение кристаллов ускоренными потоками электронов является эффективным методом исследования однородности вещества и энергетической структуры, при наличии в них излучательных рекомбинационных процессов [251]. Если облученный кристалл излучает электромагнитную волну видимого диапазона, то, переместив электронный луч по всей поверхности кристалла, можно определить его однородность по составу вещества. Подобные опыты проведены нами на монокристаллических слитках $Cu_3Ga_5Se_9$. Установлено, что слитки, по всей длине имеют однородный состав. Однако, при наличии легколетучего компонента в стехиометрическом составе вещества, в процессе выращивания монокристаллов, несомненно, возникают анионно-катионные вакансии в кристаллической структуре, которые проявляются в виде точечных дефектов. В свою очередь, эти дефекты изучаются при помощи анализа спектров поглощения и излучения вещества при различных условиях.

Типичные спектры катодолуминесценции монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ представлены на рисунке 1.9.4. Как видно, спектры состоят из двух полос. При

4,2 К (кривая 1) максимум первой полосы находится при 1,557 эВ, а второй полосы при 1,74 эВ. С увеличением температуры до 77 (кривая 2) К, максимум первой полосы незначительно смещается в область энергий (1,582 эВ), а максимум второй полосы не смещается [254].

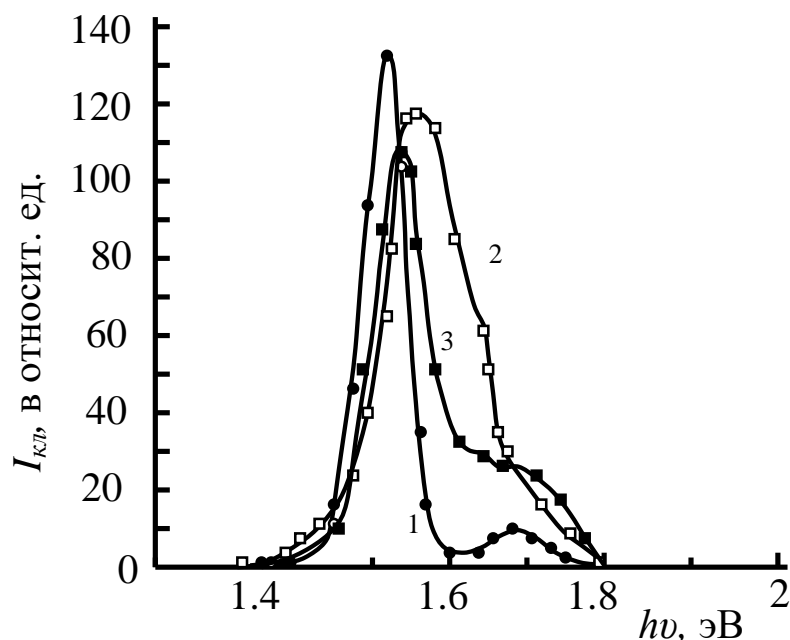


Рис. 1.9.4. Спектры катодолуминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при 4,2 К (1) и 77 К (2, 3).

Подобное смещение максимума первой полосы присуще полосе, обусловленной связанными экситонами, созданными катион-анионными вакансиями в кристалле. Обоснование этого объяснения исходит из того, что при увеличении времени возбуждения, пик первой полосы люминесценции смещается в сторону больших энергий. При этом электроны из акцепторных уровней, больше перебрасываются в зону проводимости и энергетический зазор между донорными и акцепторными уровнями увеличивается. В свою очередь электроны из валентной зоны рекомбинируют с донорами акцепторного уровня, в результате чего на спектре наблюдается еще одна полоса с энергией 1,665 эВ. Следовательно, рекомбинация части неравновесных электронов, происходит следующим обра-

зом: 1. Неизлучательный переход из зоны проводимости на донорный уровень, обусловленный вакансией Se (0,12 эВ). 2. Излучательный переход из донорного уровня на акцепторный уровень, обусловленный катионными вакансиями (1,55 эВ). 3. Захват дырки валентной зоны акцепторными уровнями.

Вторая полоса излучения характеризует межзонный переход электронов и энергия, соответствующая максимуму этой полосы (1,74 эВ) выражает ширину запрещенной зоны $Cu_3Ga_5Se_9$. Это значение находится в полном согласии со значением ширины запрещенной зоны, найденной из измерения фотопроводимости и диффузионного отражения.

Таким образом, видно, что анион-катионные вакансии в кристаллической решетке, являющиеся точечными дефектами, играют важную роль в рекомбинационном процессе неравновесных носителей заряда. Подробные данные об этом представляют результаты исследования фотолюминесценции в $Cu_3Ga_5Se_9$.

В работе [252] было показано, что при высокой температуре ($T > 400$ °C) и облучении мощным лазерным излучением с длиной волны 0,535 мкм монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$, выращенного методом медленного охлаждения расплава, происходит лазерный отжиг. В результате отжига частично компенсируется вакансия анионного узла решетки. В этом направлении проведены следующие эксперименты: Снимали спектр фотолюминесценции при 350 °C, который представлен на рисунке 1.9.5 (кривая 1).

Как видно, в длинноволновой области спектра наблюдаются две полосы излучения, а в коротковолновой области один пологий максимум при 1,4 эВ. Затем при данной температуре, среднюю мощность лазерного излучения увеличили до 4 Вт и при этом температура кристалла повысилась до 410 °C. В таком режиме возбуждения кристалла происходил лазерный отжиг в течении 15 минут. После этого опять была уменьшена средняя мощность лазерного излучения до 2 Вт и, следовательно, уменьшена температура кристалла до прежнего значения 350 °C.

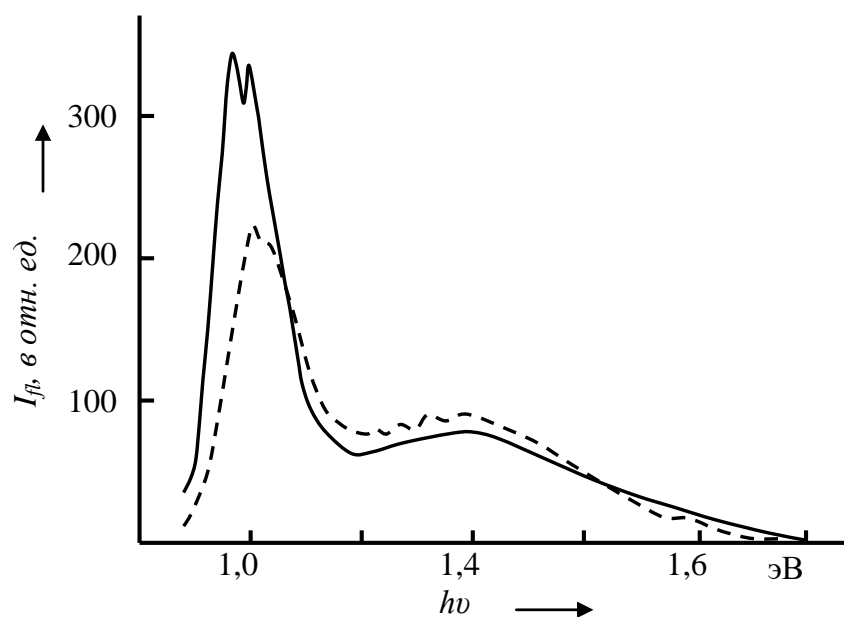


Рис. 1.9.5. Спектры фотолюминесценции монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$ при 350 К, выращенного методом медленного охлаждения и подвергнутого лазерному отжигу.

В таком стабильном режиме повторно снят спектр фотолюминесценции (кривая 2). После отжига монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$, произошли следующие изменения: появились пики на спектре в интервале $1,2 \div 1,55$ эВ и интенсивности этих полос увеличились. Однако, интенсивность полосы излучений в интервале $0,9 \div 1,1$ эВ уменьшилась, следовательно, уменьшается концентрация центров люминесценции на глубине залегания, попадающие на этот интервал энергии.

В [253] показано, что при термическом отжиге образцов $Cu_3Ga_5Se_9$ в парах селена, атомы селена занимают анионные узлы и междоузлия в кристаллической структуре. Последующим лазерным отжигом избыточные атомы в междоузлиях, возможно, перевести на оставшиеся вакансии. Эти версии полностью подтверждаются в наших результатах. Под действием лазерного излучения наиболее подвижные и ионизированные атомы меди переходят в вакантные узлы селена. С другой стороны избыточные атомы селена могут перейти либо на вакантные узлы селена, либо меди. Однако второй случай более выгоден, чем первый, т.к. в тетраэдрическом расположении атомов кристалла, атомы меди

находятся на поверхности тетраэдра, однако, атомы селена, расположены в основном внутри тетраэдра. Избыточному атому селена, имеющему больший радиус, чем анион, естественно выгодно занимать анионный вакантный узел. При каждом перемещении атомов сразу создается условие образования одной электронно-дырочной пары за счет акцепторно-донорного взаимодействия.

Спектры фотолюминесценции образца $Cu_3Ga_5Se_9$, при температуре 85 К, подвергнутого лазерному отжигу, показаны на рисунке 1.9.6. Кривая 1 снята при возбуждении кристалла лазерным излучением 0,8 Вт, а кривая 2 при 2 Вт. Светимость кристалла при обоих уровнях возбуждения почти одинакова, несмотря на то, что средняя мощность излучения в этих случаях отличается почти в 2,5 раза.

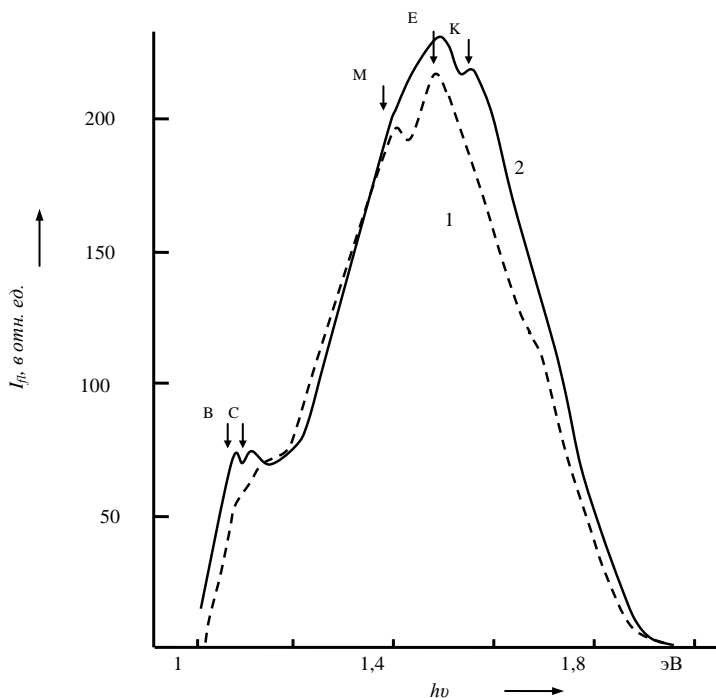


Рис. 1.9.6. Спектры фотолюминесценции монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$ при 85 К, выращенного методом медленного охлаждения и подвергнутого лазерному отжигу.

Полосы излучений “В” и “С” хорошо различимы при больших уровнях возбуждения. Однако, “Е” и “М” разделяются при относительно слабой мощности. С увеличением уровня возбуждения, максимумы полос излучений “М”, “Е”

и “К” смещаются в область высоких энергий. Таким образом, характер смещений максимумов полосы излучений с изменением температуры и уровнем возбуждения кристаллов, а также слабая зависимость интенсивности люминесценции от температуры, в области высоких уровней возбуждения, свидетельствует о том, что полосы излучений “М”, “Е” и “К” обусловлены рекомбинацией донорно-акцепторных пар, созданных анион-катионными вакансиями.

Сравнение спектров излучений кристаллов, при 85 К, до и после лазерного отжига показывает, что интенсивности люминесценции в полосах “А”, “В” и “С”, после лазерного отжига ослабевают, а в полосах “М”, “Е”, “К” и “L” усиливаются. Следовательно, полосы излучений “А”, “В” и “С” обусловлены избыточными атомами, а полосы “М”, “Е” и “К” катион-анионными вакансиями кристаллической решетки. Таким образом, предположение о том, что часть катионов и избыточных атомов селена, под действием мощного лазерного излучения, занимают вакантные анионные узлы решетки, еще раз оправдывается.

Методом измерения термо-эдс, определены типы электропроводности пленок и кристаллов. Установлено, что как кристаллы, так и пленки соединения $Cu_3Ga_5Se_9$, обладают n-типом электропроводности. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок изучена в интервале 300÷450 К. Из зависимости $\lg \sigma \sim 1/T$ (рис.1.9.7) установлено, что в данном интервале температуры, зависимость $\sigma(T)$ подчиняется экспоненциальному закону в виде:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1.9.2)$$

где ΔE – энергия активации носителей тока. При этом тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой, определяет ΔE :

$$\Delta E = 0,43 \operatorname{tg} \alpha = 1,504 \text{ эВ}.$$

Зная, что ширина запрещенной зоны $Cu_3Ga_5Se_9$ равна 1,74 эВ, значит активация носителей тока в интервале 300 ÷ 450 К, осуществляется за счет терми-

ческого перехода электронов, локализованных на акцепторных компенсирующих уровнях, обусловленных вакансиями катионного узла решетки.

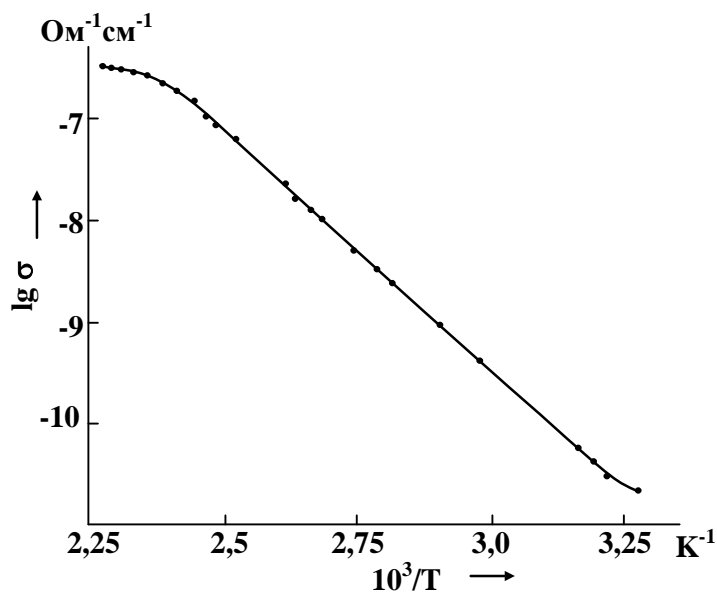


Рис. 1.9.7. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок соединения $Cu_3Ga_5Se_9$.

Для установления механизма рекомбинации неравновесных носителей тока необходимо изучить характеры электронных переходов и определить параметры рекомбинации центров. С этой целью нами изучены спектры фотолюминесценции монокристалла и тонкой пленки соединения $Cu_3Ga_5Se_9$ при разных уровнях оптического возбуждения и температурах.

На рисунке 1.9.8 представлена типичная спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, при температуре 85 К.

Спектр охватывает область энергии электромагнитных излучений – $0,15 \div 2$ эВ. На спектре можно выделить семь характерных полос, которые относятся к электронным переходам типа зона – примесь и зона – зона. К первому типу относятся шесть полос расположенных в интервале энергии $0,9 \div 1,5$ эВ, из них более четко выделяются полосы “В” и “С»” и максимумы полос излучения

находятся при 1,047 и 1,069 эВ. Наиболее интенсивная полоса излучения выражена пиком “Е” (при 1,39 эВ), следующая за ней полоса “К”, характеризуется излучательным переходом с энергией 1,47 эВ. Учитывая, что ширина запрещенной зоны кристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, при 300 К, равна 1,74 эВ, то можно предположить, что полоса “L” относится к межзонному электронному излучательному переходу.

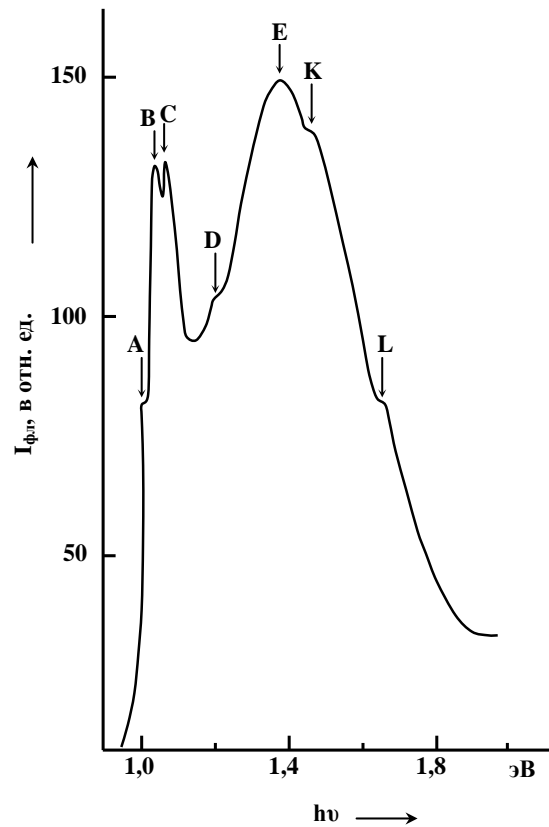


Рис. 1.9.8. Спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции тонких пленок $Cu_3Ga_5Se_9$ при температуре 85 К.

С увеличением температуры до температуры 310 К, интенсивность всех полос излучения увеличивается (рис. 1.9.9). При этом более сильно растет интенсивность полосы “А” и она становится самым ярким среди остальных полос. Максимумы трехполос – “А”, “В”, и “С” с ростом температуры смещаются в сторону меньших энергий.

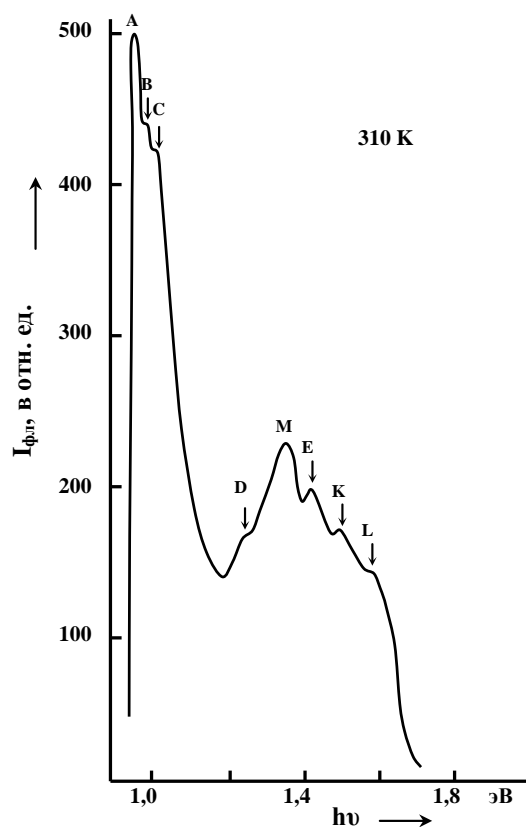


Рис. 1.9.9. Спектр фотолюминесценции $Cu_3Ga_5Se_9$ при 310 К.

Подобные смещения характерны рекомбинационному переходу зона проводимости – акцепторный уровень или донорный уровень – валентная зона. По-другому ведут себя полосы “D”, “E”, “K” и “L”. С ростом температуры их максимумы смещаются в сторону высоких энергий. Кроме этих полос, мы также наблюдаем возникновение еще одной полосы – “M”. Описанные полосы – “D”, “E”, “K” и “M” с увеличением температуры ведут себя как полосы излучений донорно-акцепторных пар. Выше 310 К интенсивность полос излучений постепенно уменьшается с ростом температуры.

1.10. Электропроводность и термо-э.д.с. монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$

Нами исследованы температурная зависимость электропроводности и дифференциальная термо-э.д.с. монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$. Определены энергии активации носителей заряда и глубины залегания примесных уровней. Установлено что, в области высоких температур в кристалле происходит фазо-

вое превращение второго рода, а возрастание α с увеличением температуры обусловлено усилением некогерентных акустических волн.

В работах [37, 38] было показано, что механизм рассеяния носителей тока в электрической проводимости образцов в определенных интервалах температур по разному зависит от напряженности электрического поля. При низких температурах (100÷230 К) в ВАХ наблюдается насыщение тока, обусловленное полевой зависимостью подвижности проводящих электронов, возникновением акустоэлектрического эффекта.

В данном параграфе приводятся результаты измерений электропроводности и дифференциальной термо-э.д.с. в интервале температур 200÷700 К. На рисунке 1.10.1 представлена типичная температурная зависимость электропроводности n-типа монокристаллических образцов $Ag_3In_5Se_9$.

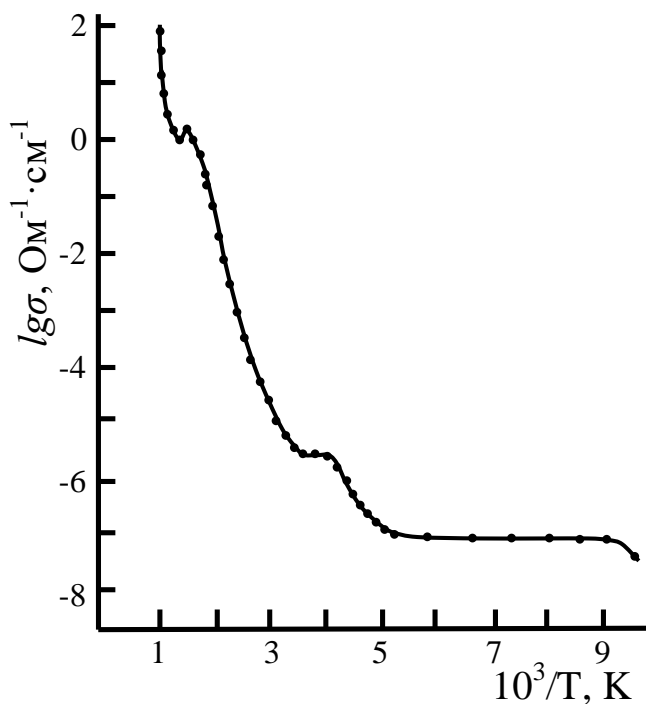


Рис. 1.10.1. Температурная зависимость удельной электропроводности монокристаллов $Ag_3In_5Se_9$.

При измерении, напряженность электрического поля была подобрана таким образом, чтобы значение ее совпадало с линейным участком ВАХ, а сама

ВАХ сохраняла характер линейности во всем интервале температур. На зависимости $\sigma(T)$, представленной в полулогарифмическом масштабе, видны три линейных участка, обусловленные генерацией свободных носителей тока. Первые два участка находятся в интервале температур 200÷250 К и 300÷500 К и соответствуют ионизации донорных уровней с глубиной залегания 0,56 и 0,76 эВ от дна зоны проводимости, соответственно. В узком температурном интервале 625÷630 К с ростом температуры электропроводность образцов скачкообразно уменьшается. Это, видимо, обусловлено фазовым превращением второго рода в кристалле. Потому, что именно в этом интервале температур на термограмме $Ag_3In_5Se_9$ наблюдается экзотермический эффект, описывающий характер фазового превращения.

На дифференциальной записи термограммы, четко выражена кинетика фазового перехода, который относится к переходу второго рода. Выше 630 К, рост температуры приводит к экспоненциальному увеличению электропроводности образца. Наклон третьего линейного участка в интервале 635÷700 К соответствует электронному переходу на 1.2 эВ. Несомненно, это является шириной запрещенной зоны $Ag_3In_5Se_9$. Это значение хорошо согласуется со значениями ΔE_g , найденными из фотоэлектрических и оптических измерений.

Дифференциальная термо-э.д.с. (α) в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$ измерялась в стационарном режиме при градиенте температур 10-12 К/см. На рисунке 1.10.2 представлены температурные зависимости термо-э.д.с. в двух монокристаллических образцах $Ag_3In_5Se_9$ выращенных методом горизонтального медленного охлаждения, при постоянном градиенте температуры, и Бриджмена-Стокбергера.

Следует отметить, что кристаллы, выращенные первым методом, имели более низкую электропроводность по сравнению с кристаллами, выращенными вторым методом. Это связано с тем, что в процессе выращивания монокристалла первым методом в ампуле, где находился расплавленный сплав, создавали избыточное давление пара легколетучего компонента соединения – селенида.

Результаты различных исследований монокристаллов типа $A_3^I B_5^{III} A_9^{VI}$, показали [38], что механизм электропроводности в них формируется в основном за счет анион-катионной вакансии кристаллической решетки кристалла. Вакансии селена в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$, являются ответственными за образование n-типа электропроводности образцов.

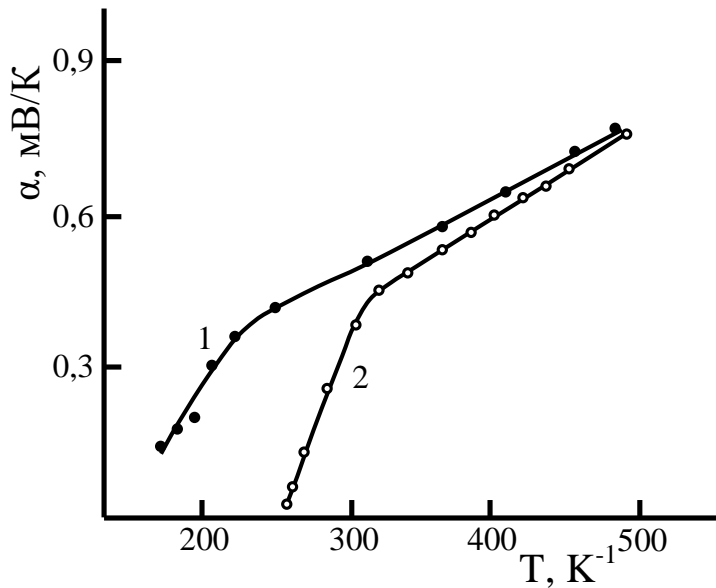


Рис. 1.10.2. Температурная зависимость дифференциальной термо-э.д.с. в монокристаллах $Ag_3In_5Se_9$. 1 и 2 соответствуют различным образцам.

Следует отметить, что все образцы монокристаллических слитков в исследованном интервале температуры, имели n-тип электропроводности. Температурные зависимости электропроводности и подвижности неосновных носителей тока исследованы в кристаллах $Ag_3In_5Se_9$, полученных первым методом выращивания монокристалла, а температурная зависимость α , в кристаллах, выращенных обоими методами. Как видно из рисунка (для кривой 1), в диапазоне температур 250÷500 К, α линейно увеличивается с ростом температуры. Подобный характер зависимости, присущ электрон-фононному взаимодействию, однако, эта зависимость не описывается простым соотношением [39], для случая слабого электрон-фононного взаимодействия:

$$\alpha = \frac{v_s \ell}{\mu_n \Delta T}.$$

Здесь v_s - скорость звука в кристалле, ℓ - длина свободного пробега фонона, μ_n - подвижность электронов. С повышением температуры амплитуда колебаний атомов в решетке увеличивается и возрастает роль ангармонизма, что приводит к уменьшению длины свободного пробега между фонон-фононными взаимодействиями. В работе [38] показано, что выше 230 К подвижность электронов сильно уменьшается и исчезает акустоэлектрический эффект. По видимому при 230 К в кристалле количество мод акустических фононов увеличивается и волны становятся некогерентными и электроны больше увлекаются фононами. Поэтому следует предполагать, что зависимость $\alpha(T)$ в интервале 250÷330 К выражает переходный участок от слабого электрон-фононного взаимодействия к сильному. Из зависимости $\sigma(T)$ в интервале 250÷280 К незначительное уменьшение σ с ростом T , объясняется также уменьшением μ_n с ростом температуры. Однако дальнейший рост концентрации электронов с повышением температуры обуславливает увеличение термо-э.д.с. в $Ag_3In_5Se_9$. Сравнение температурных зависимостей α высокоомного (кривая 2) и низкоомного (кривая 1) образца, также свидетельствует об увеличении α с ростом концентрации основных носителей заряда.

Исследование температурной зависимости подвижности неосновных носителей тока в низкоомных кристаллах $Ag_3In_5Se_9$ (рис. 1.10.3), показало, что в области температур 150÷250 К, рассеяние неравновесных дырок происходит в основном на акустических колебаниях решетки, в области температур $T > 250$ К, подвижность дырок остается почти постоянной, а при 300 К она равна $320 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. По данным работы [40] подвижность основных носителей заряда электронов проводимости в $Ag_3In_5Se_9$ при 300 К равна $120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Значит, неравновесные дырки в $Ag_3In_5Se_9$, в области температуры 200÷450 К более подвижны, чем электроны проводимости. Следовательно, при сравнимых концентрациях электронов проводимости и дырок, электропроводность будет обусловле-

на в основном дырками, а вклад их в неравновесных процессах будет преобладающим.

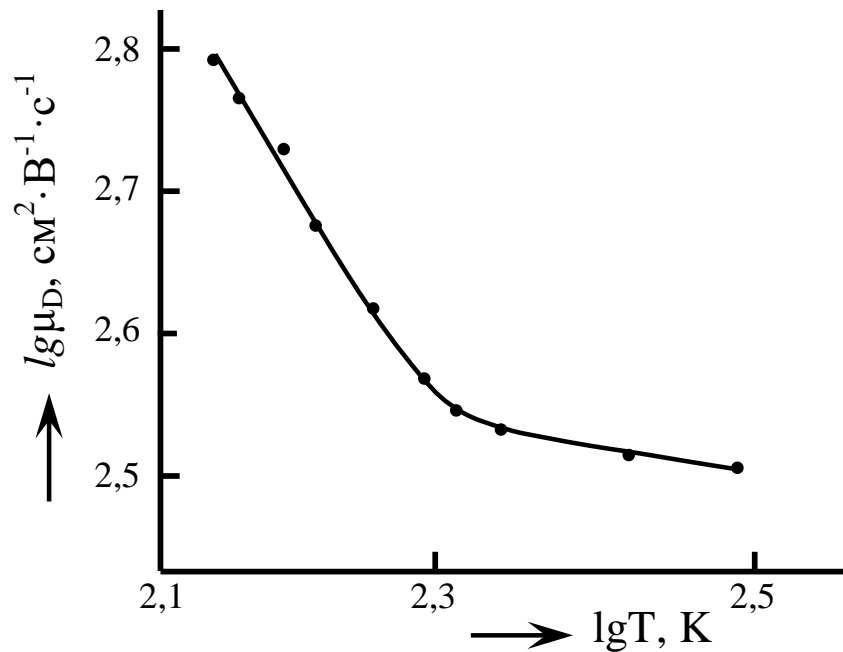


Рис. 1.10.3. Температурная зависимость подвижности неосновных носителей тока в низкоомных кристаллах $Ag_3In_5Se_9$.

1.11. О механизме излучательной рекомбинации в монокристаллах $AgIn_5S_8$

Развитие оптоэлектроники и физики высоких энергий способствует созданию концентрированных источников электромагнитных волн в широком диапазоне частоты излучений и мощного потока ускоренных частиц. В свою очередь это стимулирует интерес исследователей к изучению взаимодействия мощного излучения с веществом, с целью изготовления различных детекторов излучений. В этом аспекте сильно-люминесцирующие дефектные полупроводниковые соединения являются более привлекательными объектами исследований. Одним из таких соединений является $AgIn_5S_8$, которое используется при изготовлении светоизлучающих диодов [41].

В данном параграфе приводятся результаты исследований катодо- и фотолюминесценции и фотопроводимости в монокристаллах соединения $AgIn_5S_8$.

Спектры КЛ снимались при облучении кристалла в режиме модуляции потоком электронов с энергией 40 кэВ и средней силой тока от 0,2 до 160 мкА. Фотолуминесценция кристалла исследована в режиме облучения его импульсами лазерного излучения с длиной волны 0,535 мкм, частотой следования 8 кГц с длительностью импульса 5 мкс. Средняя мощность излучения составляла 0,8 Вт.

Спектр КЛ монокристалла $AgIn_5S_8$ при 4,2 К представлен на рисунке 1.11.1, который охватывает интервал 1,3 – 1,8 эВ энергии фотонов. Характерной особенностью спектра является ее асимметрическая форма с линейным спадом к нулю в сторону высоких энергий и квадратичным спадом на низкоэнергетическом крыле. Такой характерной особенностью обладают спектры излучения электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ). Условия образования ЭДЖ в $AgIn_5S_8$ при 4,2 К выполняется, т.к. при энергии электронов 40 кэВ и силе тока в электронном пучке 0,2 мкА, возникают неравновесные электроны с концентрацией $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Энергию, соответствующую максимуму спектра (рис. 2, кривая 1) можно принять за энергию аннигиляции экситона -1,63 эВ в ЭДЖ.

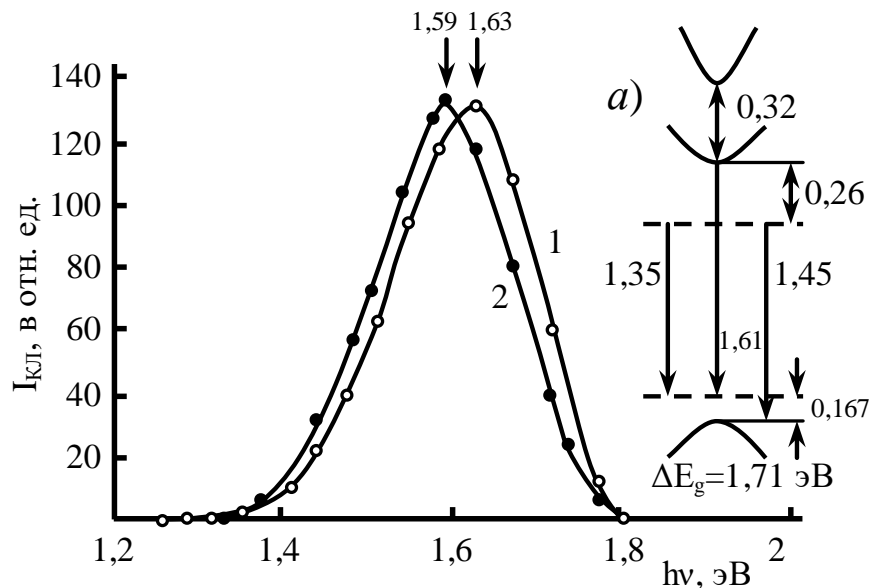


Рис. 1.11.1. Спектр КЛ в $AgIn_5S_8$ при температуре 4,2 К.

При температуре 77 К, интенсивность излучения несколько уменьшается (рис. 1.11.2, кривая 1) и низкоэнергетическая сторона линии становится размытой по сравнению с первым спектром, а максимум пика находится при энергии 1,61 эВ.

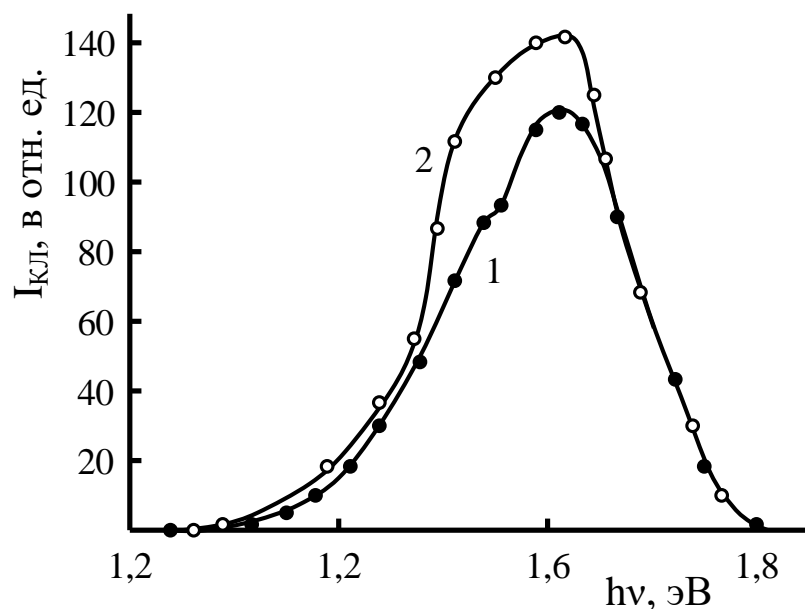


Рис. 1.11.2. Спектр КЛ в $AgIn_5S_8$ при температуре 77 К.

С увеличением тока электронного пучка до 160 мкА, т.е. с возрастанием уровня возбуждения кристалла происходит необратимое изменение в строении кристаллической структуры, что отражается на форме спектра КЛ, снятого после уменьшения тока электронного пучка до 0,2 мкА при 77 К (рис. 1.11.2, кривая 2). Появление после мощного облучения кристалла, характерного участка в спектре КЛ около 1,51 эВ, свидетельствует об усилении некоторого канала в рекомбинации электронно-дырочных пар. Спектры КЛ при 4,2 К, кристалла облученного мощным потоком электронов, представлены на рисунке 2.33 (кривая 2). Как видно, максимум кривой по сравнению с другим максимумом (кривая 1), смещен в область меньших энергий.

На рисунке 1.11.3 приведены спектры КЛ при 300 К, до (кривая 1) и после (кривая 2) мощного облучения кристалла пучком электронов при 77 К.

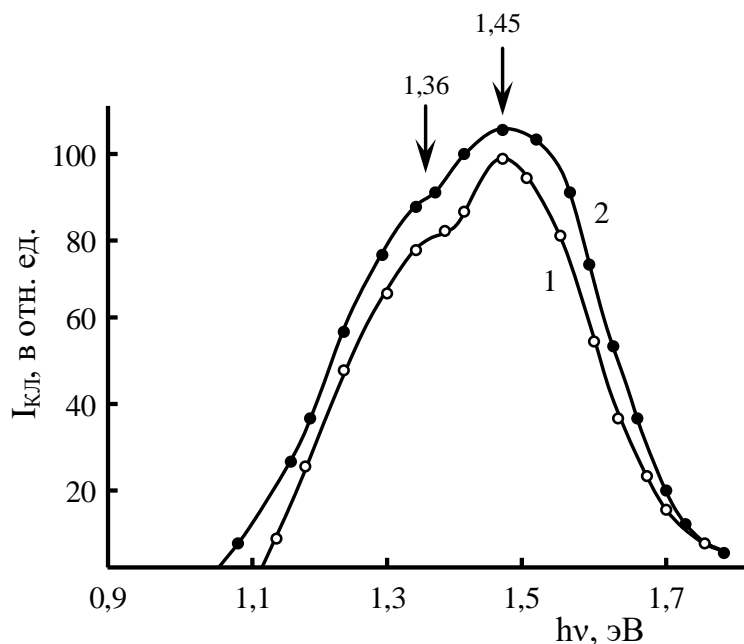


Рис. 1.11.3. Спектр КЛ в $AgIn_5S_8$ при температуре 300 К.

Как видно, спектры сильно смещены в сторону меньших энергий, по сравнению со спектром при 77 К. Здесь уже работают совсем другие каналы излучательной рекомбинации неравновесных носителей тока. При комнатной температуре, на спектре появляются характерные значения 1,35 и 1,51 эВ для оптических излучательных переходов. Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1.11.3) следует, что при облучении кристалла более сильным потоком электронов, рекомбинационный канал электронов при 1,51 эВ ослабевает, а при – 1,35 эВ усиливается.

Спектры фотолюминесценции $AgIn_5S_8$ при температуре 110 и 300 К, показаны на рисунке 1.11.4. При низкой температуре, две полосы излучений сливаются, образуя широкую полосу излучений в интервале 1,1 – 1,65 эВ энергии фотонов. Однако, при комнатной температуре, основную роль в излучательной рекомбинации играют электронные переходы, образующие полосу излучений, выраженную на спектре пиком с максимумом при 1,3 эВ. Из зависимости интенсивности фотолюминесценции от температуры (температурное гашение) определено, что энергия ионизации примесного уровня, ответственного за эту полосу излучения, равна 0,167 эВ. Из температурной зависимости электропро-

водности $n - AgIn_5S_8$ вычислено, что на глубине 0,26 эВ от дна зоны проводимости находится донорный уровень.

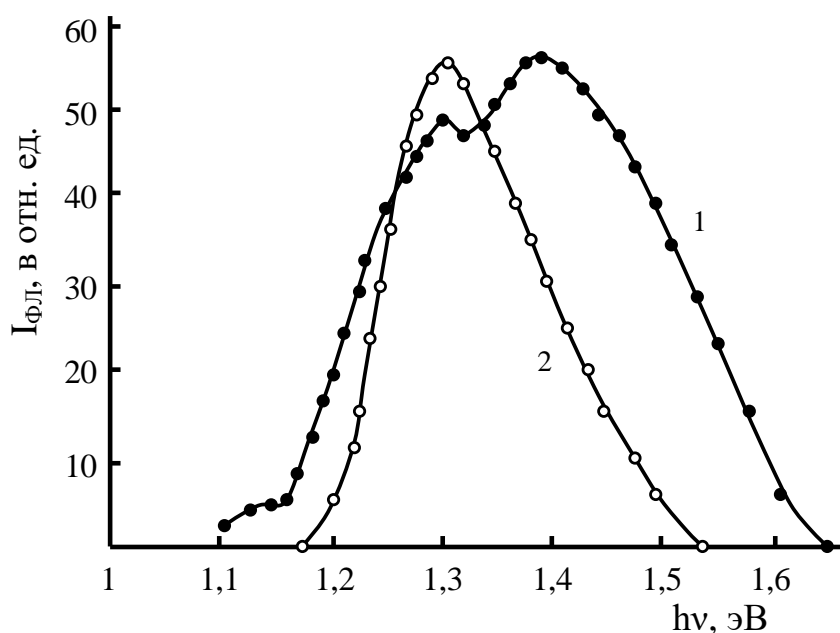


Рис. 1.11.4. Спектр ФЛ в $AgIn_5S_8$ при 110 К (1) и 300 К (2).

Типичные спектры фототока в образцах $AgIn_5S_8$ при температурах 200 и 300 К представлены на рисунке 1.11.5. Область фоточувствительности образцов охватывает область длин волн $0,3 \div 1,25$ мкм. На спектрах наблюдаются три экстремальных максимума. При 300 К длинноволновый максимум соответствует 1,65 энергии излучения. С понижением температуры этот максимум смещается в сторону коротких волн и при 200 К ему соответствует энергия излучения 1,67 эВ. Второй максимум в обоих спектрах находится при 206 эВ и в интервале $200 \div 300$ К не изменяет своего положения. В коротковолновой области кривой 1, выделяется третий максимум при энергии 3,02 эВ. Длинноволновый край спектров, подобно спектрам КЛ, сильно растянут и не подчиняется экспоненциальному закону. Это означает, что вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в запрещенной зоне, имеют место мелкие примесные уровни.

На основе полученных данных, в запрещенной зоне монокристалла ($\Delta E_g = 1,71$ эВ, при 300 К) выявлены, донорный уровень с глубиной залегания 0,26 эВ и акцепторный уровень на высоте 0,167 эВ от максимума валентной зо-

ны. Электронный переход с энергией 2,06 эВ обнаруженный из спектра фотопроводимости, есть переход электронов из валентной зоны вышестоящую на 0,32 эВ от дна зоны проводимости в подзону. Наличие этой подзоны подтверждается исследованием температурной зависимости подвижности и термо-э.д.с. в $AgIn_5S_8$ [42].

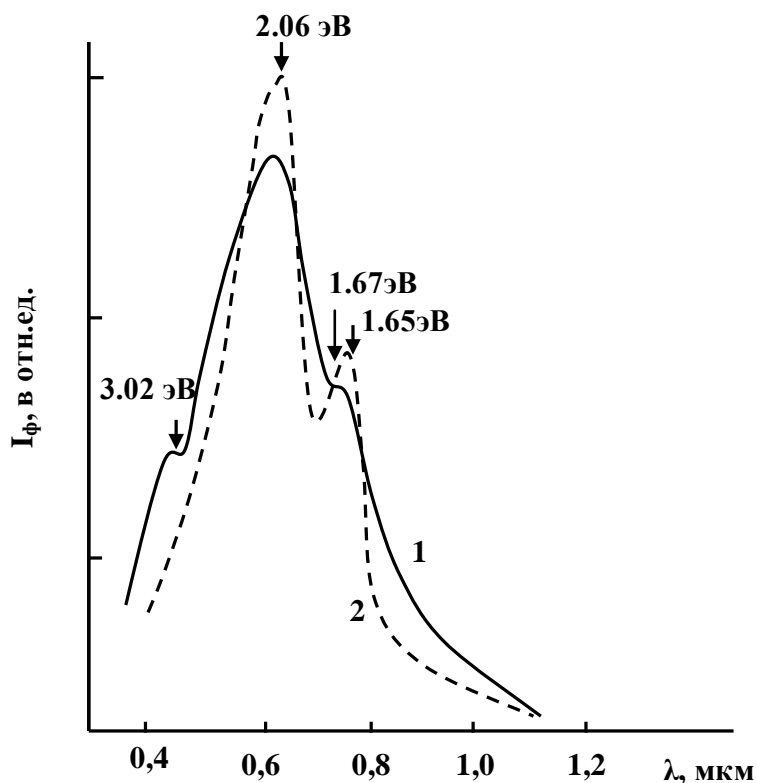


Рис. 1.11.5. Спектр фототока в $AgIn_5S_8$ при 200 К (1) и 300 К (2).

Излучательная рекомбинация и генерация неравновесных электронов осуществляется оптическими переходами изображенными на энергетической диаграмме показанной на рисунке 1, а. Следует отметить, что наши результаты находятся в согласии с результатами работ [43 – 45].

1.12. Фотолюминесценция монокристаллов $Cu_3In_5Se_9$

Получению и комплексному исследованию электрических, фотоэлектрических и оптических свойств монокристаллов соединения $Cu_3In_5Se_9$ посвящена

работа [46], которая стимулировала интерес для продолжения изучения физических свойств этого полупроводника. В частности, перед нами стояла задача исследовать излучательные рекомбинации неравновесных носителей заряда при высоком оптическом уровне возбуждения и анализируя полученные результаты вместе с известными свойствами соединения $Cu_3In_5Se_9$, выявить перспективы возможного практического применения кристалла [47].

Монокристаллы соединения $Cu_3In_5Se_9$ выращены методами зонной плавки и кристаллизации расплава при постоянном градиенте температуры вдоль ампулы. Удельное сопротивление образцов при 300 К, полученных этими методами составило, 6400 и 500 Ом·см, соответственно. Эти значения существенно отличаются от значений удельных сопротивлений образцов, полученных в работе [48]. Поэтому проведены измерения температурной зависимости коэффициента Холла в интервале температуры 300 ÷ 600 К, а также вычислены подвижности и концентрации равновесных носителей тока. На рисунке 1.12.1 показаны температурные зависимости концентрации электронов проводимости в образцах, полученных обоими методами.

Из наклона прямолинейных участков зависимостей можно вычислить энергии активации донорных уровней. Полагая, что:

$$n = \left(\frac{N_d N_c}{2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}, \quad (1.12.1)$$

где N_d и N_c – плотности состояний донорного уровня и зоны проводимости в центре, соответственно; $\Delta\varepsilon$ – энергия активации донорного уровня; n – концентрация электронов проводимости. Тогда:

$$\Delta\varepsilon = -0,4tg\alpha. \quad (1.12.2)$$

Определив углы наклона прямолинейных участков зависимости $n(T)$, получим:

$$\Delta\varepsilon_1 = 0,008 \text{ эВ}; \Delta\varepsilon_2 = 0,21 \text{ эВ}. \quad (1.12.3)$$

Здесь $\Delta\varepsilon_1$ – энергия активации донорного уровня в образцах, полученных методом зонной перекристаллизации, а $\Delta\varepsilon_2$ – энергия активации донорного уровня в образцах, полученных методом охлаждения расплава при постоянном градиенте температуре.

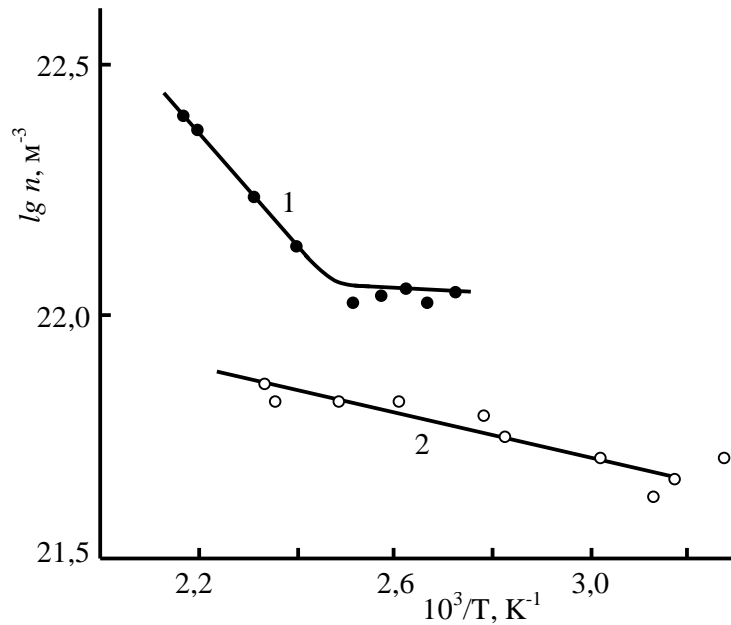


Рис. 1.12.1. Температурная зависимость концентрации электронов проводимости в образцах $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$.

С точки зрения чистоты и совершенства кристалла, образцы полученные методом зонной перекристаллизации, наиболее совершенны, чем кристаллы полученные другим методом. Это было видно также при измерении фотолюминесценции. В широком диапазоне температуры (100 – 300 К) в образцах, полученных методом медленного охлаждения расплава, излучательная рекомбинация нами не была обнаружена. Причиной этого, видимо, является глубокий донорный уровень, ведущий себя как активный рекомбинационный центр с глубиной залегания 0,21 эВ. Спектры фотолюминесценции $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ при 300 К, рассчитанные совместно с учетом спектра фоточувствительности приемника монохроматора представлены на рисунке 1.12.2.

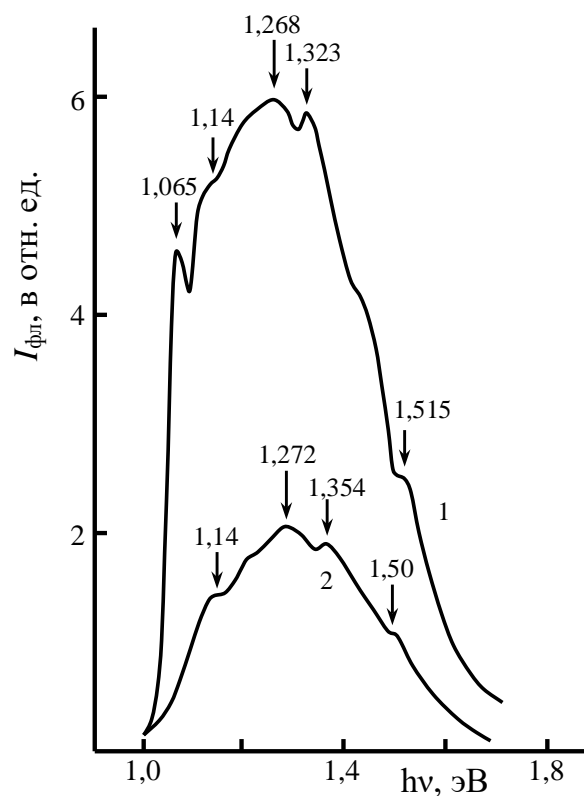


Рис. 1.12.2. Спектры фотолюминесценции монокристалла $Cu_3In_5Se_9$ при 300 К, при возбуждении лучом лазера со средней мощностью 0,8 Вт (1) и 0,26 Вт (2).

Кривые 1 и 2 представляют собой спектры люминесценции кристалла при возбуждении лучом лазера со средней мощностью 0,8 и 0,26 Вт, соответственно. Как видно, при высоком уровне возбуждения (кривая 1) у длинноволнового края излучения наблюдается экситонный пик с максимумом при 1,065 эВ. Это значение более верно выражает ширину запрещенной зоны $Cu_3In_5Se_9$ при 300 К, чем значение, найденное из спектра поглощения. Полоса излучения около 1,14 эВ соответствует межзонному оптическому переходу. Рекомбинационный механизм для этого является квадратичным.

Следующая полоса наиболее интенсивного излучения, несомненно, относится к рекомбинации неравновесных электронов и дырок, одна из которых находится в подзоне, либо в валентной зоне, либо в зоне проводимости. Учитывая, что с уменьшением уровня возбуждения кристалла максимум этой полосы смещается в сторону больших энергий, то очевидно, в рекомбинации уча-

ствуют электроны из подзоны проводимости и дырки валентной зоны. Так как с уменьшением уровня возбуждения в рекомбинационном процессе участвуют фононы с меньшими энергиями. Подобный эффект повторяется и с полосой около 1,323 эВ. Однако, небольшой пик при 1,515 эВ, видимо, относится к рекомбинации электронов у дна второго минимума зоны проводимости с дыркой в валентной зоне. Это предположение подтверждается в последующих параграфах [49].

При температуре 160 и 210 К при возбуждении образца излучением лазера при средней мощности 0,8 Вт, спектр фотолюминесценции имеет форму, представленную на рисунке 1.12.3. Как видно при 160 К (кривая 1) в области края фундаментального поглощения наблюдаются два пика при 0,993 и 1,032 эВ. Третий пик находится при 1,278 эВ.

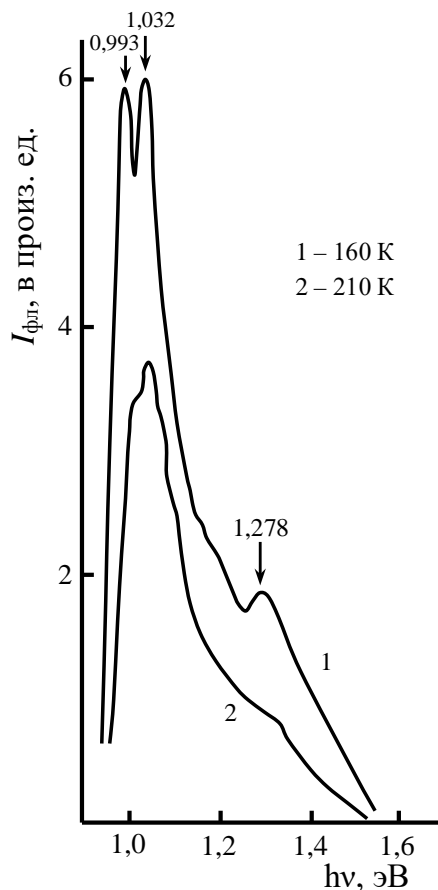


Рис. 1.12.3. Спектры фотолюминесценции образца $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ при возбуждении излучением лазера со средней мощностью 0,8 Вт.

С увеличением температуры первый и третий пик исчезают, однако, как видно из предыдущего рисунка, при комнатной температуре максимальная интенсивность излучения наблюдается около 1,268 эВ. Происхождение первой полосы излучения обусловлено аннигиляцией экситонов, образованных кулоновским взаимодействием локализованных электронов в мелких донорных уровнях и дырок в валентной зоне.

Этот результат исходит из того, что с увеличением температуры максимум полосы излучения смещается в сторону больших энергий, и наконец, при определенном значении температуры полностью сливается со второй полосой излучения (случай сливания полос заметен со второй кривой).

Из сравнения спектров излучения при низких температурах со спектрами при комнатной температуре видно, что полоса излучения около 1,5 эВ с уменьшением температуры исчезает. Учитывая, что энергия значительно больше, чем ширина запрещенной зоны $Cu_3In_5Se_9$ (1,06 эВ при 300 К), то можно предположить, что при низких температурах свободные экситоны переходят в локализованное состояние за счет усиления Оже-рекомбинации возбужденных лазерным излучением электронов (2,3 эВ) в зоне проводимости. Тогда эквидистантные изгибы на спектре полосы излучения в области высоких энергий можно отнести к фоновому повторению.

1.13. Фотолюминесцентные и фотоэлектрические свойства соединения $Cu_3Ga_5S_9$

Спектры излучения $Cu_3Ga_5S_9$ при возбуждении лазерным излучением ($h\nu=2,31$ эВ) изучены [50] в области температур 200 ÷ 340 К. На рисунке 1.13.1 представлены спектры фотолюминесценции $Cu_3Ga_5S_9$, вычисленные при условии постоянства единицы интенсивности излучения. При измерении спектров, средняя мощность лазерного излучения, возбуждающего кристалл, составила 0,8 Вт, а частота модуляции – 8 кГц.

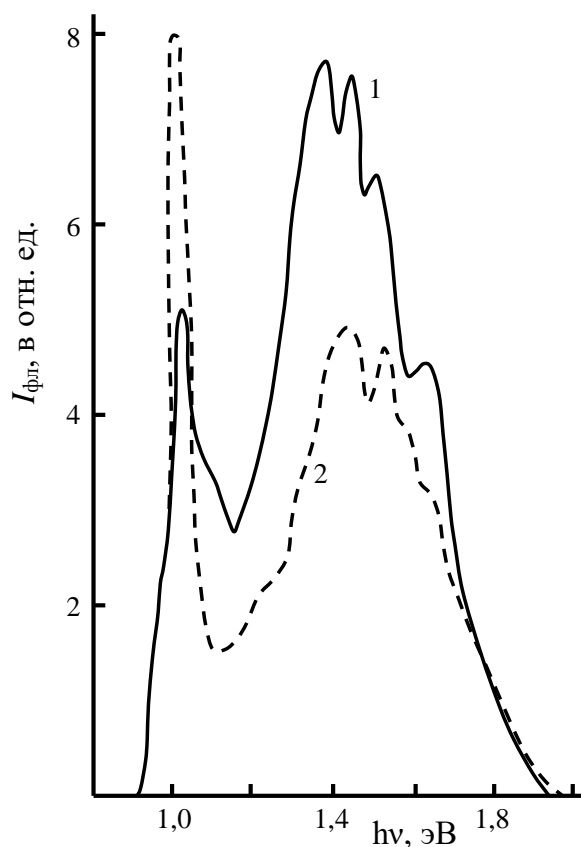


Рис. 1.13.1. Спектры фотолюминесценции $Cu_3Ga_5S_9$.

Кривая 1 изображает спектр фотолюминесценции $Cu_3Ga_5S_9$ при 200 К. Он сформирован излучательными рекомбинациями неравновесных зарядов, локализованных на примесных уровнях и на уровнях, обусловленных собственными дефектами кристаллической решетки. В [51] было показано, что кристаллы $Cu_3Ga_5S_9$ обладают n -типом проводимости, а ширина запрещенной зоны при 300 К составляет 2,15 эВ, следовательно, можно предположить, что в излучательной рекомбинации участвуют электроны донорных уровней и дырки валентной зоны, а также дырки акцепторных уровней. Теперь, рассмотрим данное предположение для изученных кристаллов. Как видно, весь спектр можно разделить на две основные полосы излучений с максимумом около 1 и 1,45 эВ. Очевидно, эти полосы обусловлены либо рекомбинацией донорно-акцепторных пар, либо рекомбинацией типа примесный уровень – валентная зона. Из теории [52] донорно-акцепторных пар, энергия, поглощаемая при переходе электрона с

акцепторов на донор, определяется выражением:

$$E(\vec{r}) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (1.13.1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, E_A и E_D – уровни энергий акцептора и донора, отсчитанные от валентной зоны и зоны проводимости, соответственно, r – расстояние между центрами в данной паре, ϵ – низкочастотная диэлектрическая постоянная. При малых значениях r в спектре должны возникать серии линий, а при значениях, равных десяткам ангстремов, вместо этих линий возникают полосы, притом, чем больше r , тем шире полоса. С другой стороны, при больших временах релаксации, уширение этих линий за счет кулоновского взаимодействия пренебрежимо мало, тогдагибающая спектра определяется связью с фононами, и в результате форма спектра при больших временах остается неизменной во времени. используя критерии теории, нами изучены спектры при задержках сигнала фотоприемника от импульса возбуждения на 20 и 2000 мкс (кривые 1 и 2). Как видно, форма спектров почти неизменна, за исключением пика при 1,515 эВ. Поэтому можно предположить, что полосы 1 и 2 обусловлены рекомбинациями донорно-акцепторных пар. Однако, пик около 1,515 эВ обусловлен рекомбинацией типа примесный уровень-валентная зона, т.к. с ростом температуры от 200 до 290 К (кривая 3) максимум пика смещается в сторону высоких энергий, а с правой стороны пика наблюдается эквидистантные пики, напоминающие фононные повторения.

Выше 300 К в спектрах фотолюминесценции $Cu_3Ga_5S_9$, первая полоса излучения полностью исчезает, а вторая полоса постепенно погашается. Однако, с увеличением температуры до 340 К, как видно из рисунка 1.13.2, появляется третья полоса с максимумом около 1,66 эВ. После лазерного отжига кристалла, при мощности 2 Вт при температуре 340 К в спектре фотолюминесценции наблюдается необратимый процесс.

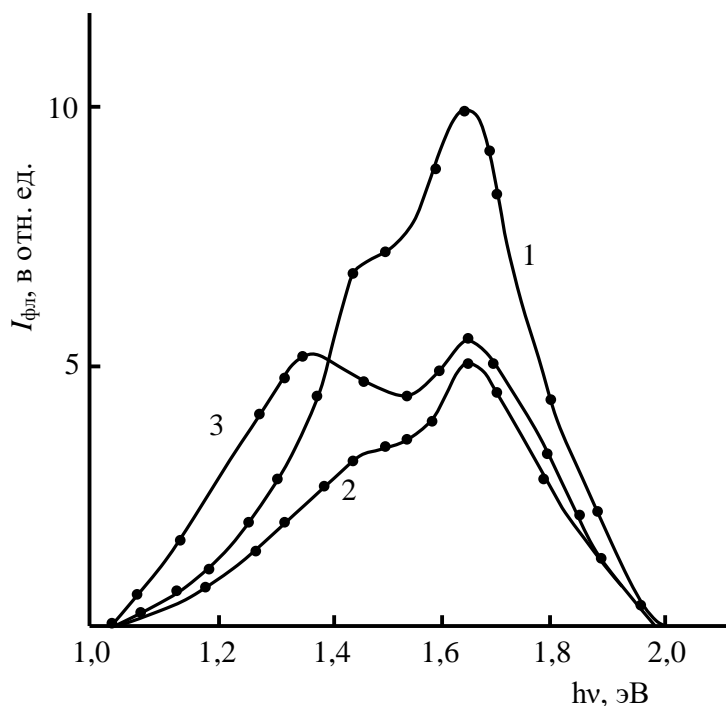


Рис. 1.13.2. Спектры фотолуминесценции $Cu_3Ga_5S_9$.

Повторные измерения спектра при 300 К после лазерного отжига, показали, что полоса 3 усиливается и с понижением температуры ее интенсивность превалирует над интенсивностями остальных полос. Тут можно предполагать, что полоса с энергией 1,66 эВ обусловлена рекомбинацией электронов в объеме кристалла, т.к. с ростом температуры лучи лазера проникают более глубоко в объеме кристалла, поэтому объем кристалла подвергается сильному возбуждению. Полоса 1 относится к поверхностной рекомбинации, т.к. после лазерного отжига она исчезает полностью. В работе [51] было показано, что в $Cu_3Ga_5S_9$ имеет место донорный уровень с глубиной залегания 0,23 эВ. Полагая, что переход электронов из этого уровня на мелкий акцепторный уровень (0,23 эВ) обуславливает полосы излучения с энергией 1,66 эВ, т.е. можно оценить расстояние между донором и акцептором согласно вышеприведенной формуле. При этом находим, что $r \approx 20$ нм.

Монокристаллы соединения $Cu_3Ga_5S_9$ малочувствительны к свету при комнатной температуре [53]. Однако при нагревании образцов их фотопроводимость настолько увеличивается, что вполне можно рекомендовать использо-

вать данный материал в качестве фотопроемника, работающего в интервале длин волн 0,5-0,8 мкм. Спектр фотопроводимости кристаллов $Cu_3Ga_5S_9$, представленные на рисунке 1.13.3 не сложны и состоят из двух пологого пиков.

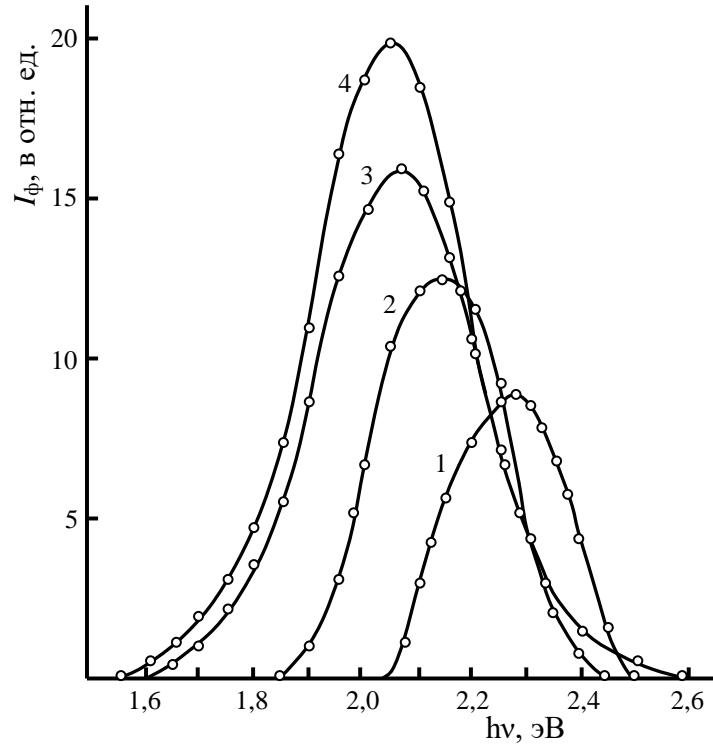


Рис. 1.13.3. Спектр фотопроводимости кристаллов $Cu_3Ga_5S_9$.

T: 1 – 300 К; 2 – 410 К; 3 – 475 К; 4 – 500 К.

С ростом температуры точка максимума смещается в сторону более низких энергий. Кривые 1, 2, 3 и 4 изображают спектры при 300, 410, 475 и 500 К, соответственно. Из полуспада длинноволнового края спектра фотопроводимости, определена ширина запрещенной зоны (ΔE_g) при данной температуре. Найденные значения равны 2,15; 2,00; 1,90; 1,89 эВ для вышеуказанных температур, соответственно. Температурный коэффициент $\frac{d(\Delta E_g)}{dt}$ не остается постоянным, абсолютное значение его в интервале 300 ÷ 500 К с увеличением температуры уменьшается. Знак $d(\Delta E_g)/dt$ всегда остается отрицательным.

Температурная зависимость фототока (i_ϕ) при освещении образца с дли-

ной волны $\lambda_1=0,563$ и $\lambda_2=0,590$ нм представлена на рисунке 1.13.4.

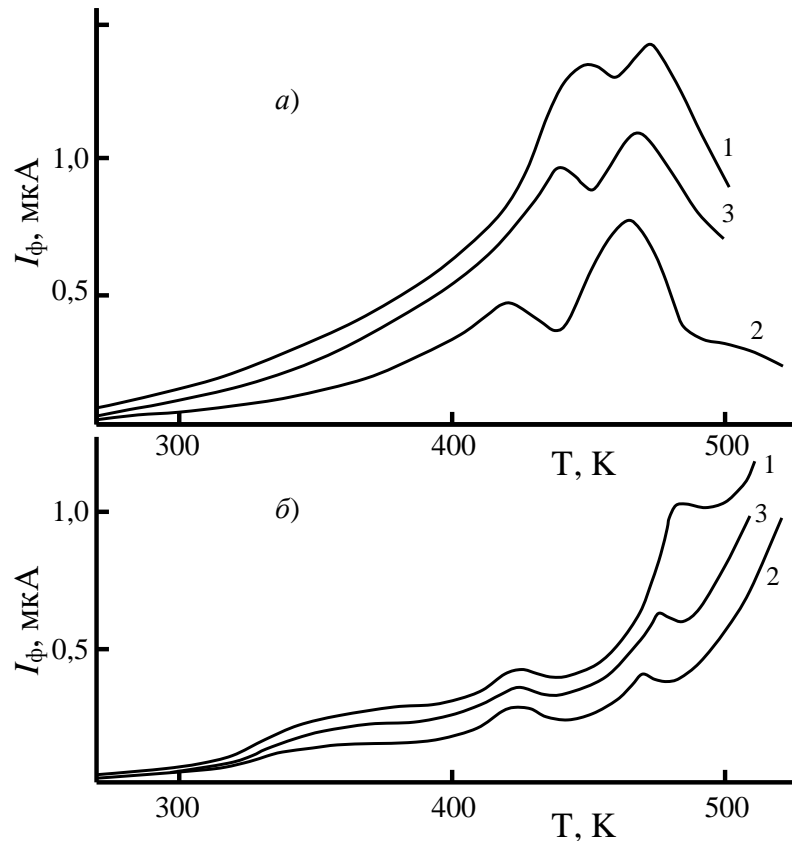


Рис. 1.13.4. Температурная зависимость фототока (i_ϕ) при освещении образца с длиной волны $\lambda_1=0,563$ (а) и $\lambda_2=0,590$ (б) нм.

Кривые 1, 2 и 3 снимались при разных интенсивностях освещения: $I_1 = 1,8 \cdot 10^3$ лк; $I_2 = 1,2 \cdot 10^3$ лк; $I_3 = 2 \cdot 10^3$ лк. Подобранные длины волн соответствуют максимуму и полуспаду длинноволнового края спектра фотопроводимости при 300 К. Как видно из рисунка, на всех кривых наблюдается два максимума, которые смещаются в сторону высоких температур с увеличением интенсивности освещения.

Фототок является функцией времени жизни, коэффициента поглощения, интенсивности освещения и квантового выхода. Следовательно, все факторы выражены в зависимости $i_\phi(T)$. При постоянстве интенсивности света и кван-

тового выхода зависимость $i_{\phi}(T)$ объясняется на основе температурной зависимости времени жизни и коэффициента поглощения.

Для определения времени жизни неравновесных носителей заряда, использован метод прямоугольной модуляции интенсивности освещения. Температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда показала, что в интервале $200 \div 300$ К во всех исследованных образцах, τ постоянно для данного кристалла. например, для образца с удельным сопротивлением $2,9 \cdot 10^7$ Ом·см и концентрацией равновесных носителей заряда $1,18 \cdot 10^{10}$ см⁻³ при 285 К время жизни неравновесных носителей заряда равно 63 мкс. Начиная с 300 К, с увеличением температуры, τ монотонно возрастает, при 425 К имеет максимальное значение и с дальнейшим ростом температуры оно круто уменьшается до значений, близких низкотемпературному значению, а затем опять остается почти постоянной. Для трех образцов $Cu_3Ga_5S_9$ зависимости $\tau(T)$ показаны на рисунке 1.13.5.

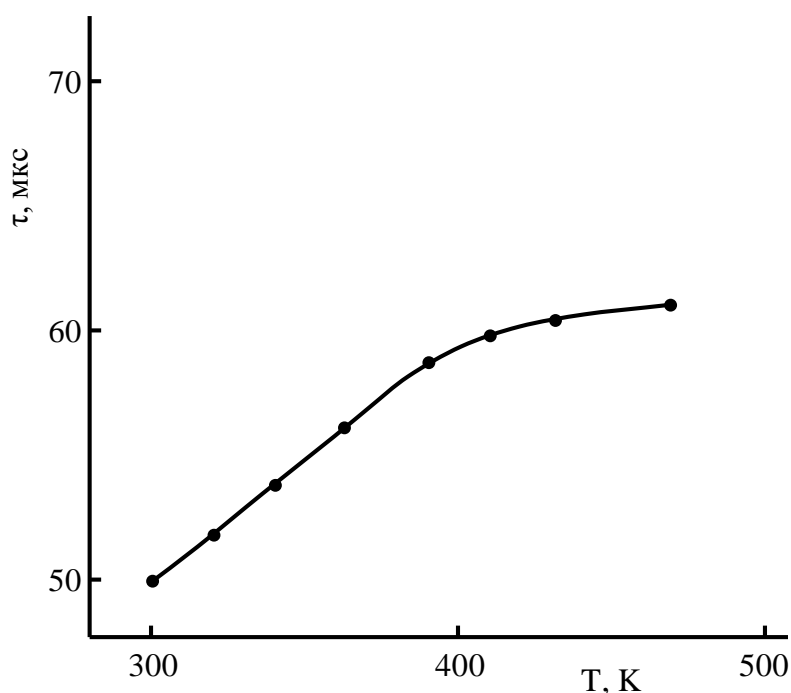


Рис. 1.13.5. Температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5S_9$.

Учитывая зависимость $\tau(T)$, можно сказать, что первые максимумы на кривых зависимостей $i_\phi(T)$ (рис. 1.13.4), наблюдаемые около 425 К, обусловлены изменением времени жизни неравновесных носителей заряда. В области $T > 450$ К характер зависимости объясняется изменением коэффициента поглощения. При возбуждении кристалла квантами с энергией 2,1 эВ, выше 485 К наблюдается (рис. 1.13.4) резкое возрастание фототока, обусловленное увеличением коэффициента поглощения с температурой.

Известно, что большие значения коэффициента поглощения способствуют возникновению излучательных процессов в полупроводниках [121 Лошкарев]. Поэтому нами проанализированы рекомбинационные процессы с помощью аппроксимации люкс-амперной характеристики (ЛАХ). В областях температур, где τ не зависит от температуры при больших интенсивностях, фототок зависит от освещения как $i_\phi \sim \sqrt{I}$, при слабых интенсивностях i_ϕ линейно зависит от I . Семейство ЛАХ при различных температурах представлено на рисунке 1.13.6. Однако, как видно, в области 300 ÷ 400 К наклон зависимости $\lg i_\phi \sim \lg I$ при больших интенсивностях, становится меньше, чем $\frac{1}{2}$, а при слабых освещенностях наклон изменяется с температурой (зависимости $i_\phi(T) = \text{const}$ снимались в тех участках ЛАХ, где рекомбинация квадратична). Таким образом, можно считать, что рекомбинация неравновесных носителей заряда в монокристаллах $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$ характеризуется межзонными переходами.

Как было отмечено в [51], в свежевращенных монокристаллах в интервале температур 300 ÷ 500 К наблюдается неравновесная проводимость. Это, и исследование фотоэлектрических свойств, свидетельствует о наличии локальных уровней в монокристаллах $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$. Для определения параметров этих уровней исследована термостимулированная проводимость образцов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$. Основные формулы и теоретический анализ использованного метода приведены в следующем параграфе.

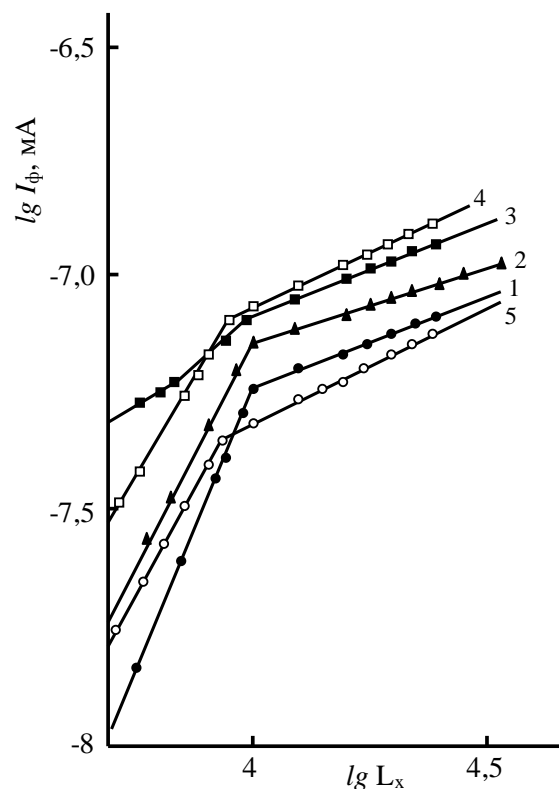


Рис. 1.13.6. Семейство ЛАХ при различных температурах.

Результаты измерений при разных скоростях нагрева представлены на рисунке 1.13.7. Как видно из рисунка, наблюдаются два максимума. При одной и той же скорости нагрева максимумы термостимулированного тока (ТСТ) не смещаются в зависимости от длительности предварительного освещения образца. Следовательно, уровни прилипания являются медленными. Концентрация электронных состояний в этих уровнях составляет $1,15 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

В работе [121 Лошкарев] показано, что в случае медленного повторного захвата электронов, начальный рост концентрации электронов $\frac{dn}{dt}$, определяемый при измерении ТСТ, связан с глубиной ловушки, отсчитываемой от края ближайшей разрешенной зоны. Используя эту зависимость мы установили, что первый уровень находится на глубине 0,23 эВ от дна зоны проводимости. Отметим, что увеличение скорости нагрева приводит к смещению пика ТСТ в сторону больших температур и росту его амплитуды. Однако, они не смещают-

ся в зависимости от длительности предварительного освещения образца при фиксированной скорости нагревания. Вычисленное значение эффективного сечения равно $\approx 10^{-18}$ см². Следовательно, уровни прилипания являются нейтральными и медленными. О разности глубины залегания уровней прилипания, можно судить по разности температур, соответствующих максимумам ТСТ. При комнатной температуре в равновесном состоянии кристаллов $Cu_3Ga_5S_9$, уровни прилипания заполнены.

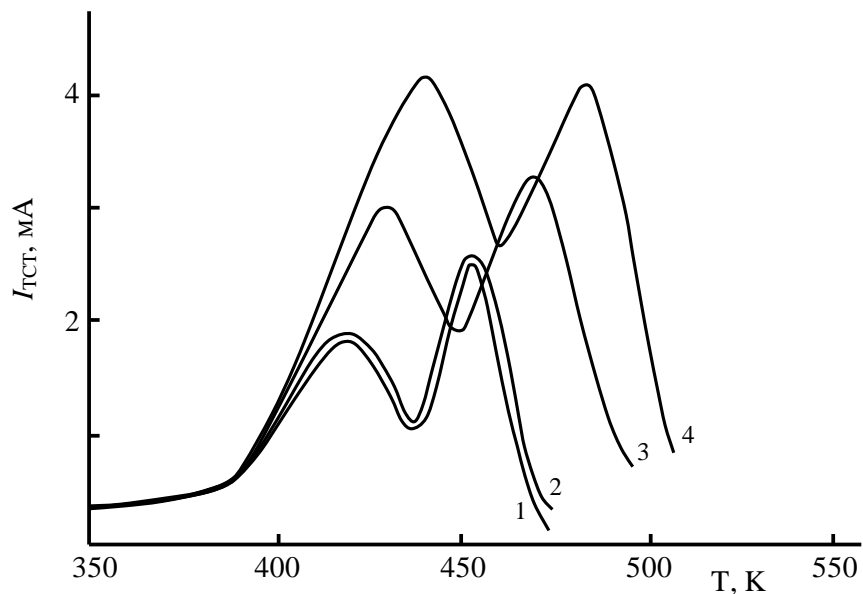


Рис. 1.13.7. Температурная зависимости ТСТ при разных скоростях нагрева.

Концентрация электронных состояний в этих уровнях составляет $1,15 \cdot 10^{13}$ см⁻³. В работе [50] показано, что в случае медленного повторного захвата электронов, начальный рост концентрации электронов $\frac{dn}{dt}$, определяемый при измерении ТСТ, связан с глубиной ловушки, отсчитываемой от края ближайшей разрешенной зоны. Используя эту зависимость мы установили, что первый уровень находится на глубине 0,23 эВ от дна зоны проводимости. Отметим, что увеличение скорости нагрева приводит к смещению пика ТСТ в сторону больших температур и росту его амплитуды. Однако, они не смещают-

ся в зависимости от длительности предварительного освещения образца при фиксированной скорости нагревания. Вычисленное значение эффективного сечения равно $\approx 10^{-18}$ см². Следовательно, уровни прилипания являются нейтральными и медленными. О разности глубины залегания уровней прилипания, можно судить по разности температур, соответствующих максимумам ТСТ. При комнатной температуре в равновесном состоянии кристаллов $Cu_3Ga_5S_9$, уровни прилипания заполнены.

ГЛАВА II. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ A^I , B^{III} и C^{VI}

Введение

Взаимодействие световых волн большой мощности и высокой монохроматичности с веществом привело к созданию новой области физики – нелинейной оптики. Нелинейная оптика, изучающая нелинейные оптические эффекты, характер которых зависит от интенсивности света, позволяет получать большую информацию о свойствах материальных сред. В проблеме взаимодействия лазерного излучения с твердым телом, особый интерес представляет вопрос об изучении явлений, протекающих в полупроводниковых кристаллах, возбуждаемых сверхвысокими световыми потоками. В полупроводниках, обладающих весьма большой величиной поляризуемости, нелинейные эффекты выражены особенно сильно. Полупроводниковые материалы характеризуются широким диапазоном изменения физических параметров, например, большим набором значений ширины запрещенной зоны, различными типами проводимости, легко изменяемыми концентрациями свободных носителей тока и т.д. Все это позволяет эффективно использовать полупроводники для обнаружения и исследования принципиально новых нелинейных оптических явлений, а также указывает на перспективность применения полупроводниковых материалов при создании приборов и устройств, основанных на принципах нелинейной оптики.

В настоящее время в оптоэлектронике широко применяются ряд полупроводниковых кристаллов, таких как $ZnGeP_2$, $LiNbO_3$, $CdSe$, $GaAs$, GaP , $LiTaO_3$ и др. Однако, дальнейшее развитие нелинейной оптики требует поиска новых полупроводниковых материалов, удовлетворяющих растущие потребности этой актуальной области физики. Как показали проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования слоистые полупроводниковые соединения A^I , B^{III} и C^{VI} вполне отвечают этим требованиям.

В последнее время слоистым кристаллам A^I , B^{III} и C^{VI} уделяется большое внимание как интересному классу нелинейно-оптических материалов. Благода-

ря слоистой структуре с ярко выраженной анизотропией, высокой поляризуемости, оптической однородности, естественных зеркальных поверхностей, сильному и широкополосному поглощению света в широком диапазоне частот, наличию экситонного поглощения с достаточно высокой энергией связи (~20-25 мэВ), обладание шириной запрещенной зоны генерации современных лазеров, разнообразие механизмов нелинейности и наличие отработанной технологии получения совершенных кристаллов делает эти соединения популярными в ортоэлектронике.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию фотоэлектрических и нелинейных оптических явлений в слоистых кристаллах на основе элементов A^I , B^{III} и C^{VI} при высоких интенсивностях оптического возбуждения.

2.1. Особенности фотопроводимости GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения

Благодаря специфической слоистой структуре кристаллы GaSe обладают сильной анизотропией подвижности, обусловленной наличием энергетического барьера в направлении, перпендикулярном слоям (ось \vec{c}) [54-56]. Указанное свойство кристалла обычно исследуется с помощью электрических измерений. Этот метод часто является непригодным из-за высокоомности рассматриваемых соединений и не позволяет выяснить природу барьеров. Оптические и люминесцентные методы также не являются приемлемым, так как наличие слоев не позволяет проводить оптические измерения вдоль слоев, а природу отдельных линий излучения, наблюдаемых в спектрах фотолюминесценции не всегда можно однозначно интерпретировать. Устранить такого рода недостатки позволяет метод исследования фотопроводимости слоистых кристаллов при высоких уровнях оптического возбуждения. Тогда, расположение контактов, дает возможность внешнее электрическое поле, приложенное к образцу, направить параллельно и перпендикулярно слоям. С другой стороны, использование высо-

кого уровня оптического возбуждения, когда генерируется большая концентрация электронно-дырочных пар, позволяет управлять высотой барьера за счет светового легирования вплоть до вырождения полупроводников.

Исследованные монокристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена и обладали p-типом проводимости. Образцы толщиной 10 – 30 мкм и площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ были изготовлены путем скалывания из крупных слитков в направлении параллельном оптической оси \vec{c} . Токовые контакты имели различные места расположения на поверхности образца прямоугольной формы, которые позволяют измерять фотопроводимость в продольном ($\vec{E} // \vec{c}$) и поперечном ($\vec{E} \perp \vec{c}$) направлениях относительно оси \vec{c} . Омический контакт из индия наносили на свежесколотую поверхность образца методом термического испарения в вакууме. Удельное сопротивление образцов варьировалось в интервале 10^3 - 10^5 Ом·см. Подвижность и концентрация носителей, определенные холловскими измерениями, оказались равными $20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $1 \cdot 10^{13} \div 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно.

Кристаллы GaSe облучались импульсами жидкостного лазера (активная среда-родамин 6G), накачку которого осуществляли азотным лазером. Область перестройки длины волны излучения лазера (594 ÷ 643) нм полностью перекрывала фундаментальный край полосы поглощения GaSe ($E_g=2.02$ эВ при $T=300$ К). Мощность импульса составляла 120 кВт при длительности 3 нс, а частота повторения импульса равнялась 20 Гц. Интенсивность лазерного излучения варьировали при помощи калиброванных нейтральных фильтров. Луч лазера направляли перпендикулярно к поверхности образца (параллельно оси \vec{c} кристалла) и фокусировали на площадь диаметром ~ 0.1 мм. Были предприняты специальные меры, чтобы контакты не освещались лазерным светом. К образцу прикладывали внешнее электрическое поле в интервале 10 ÷ 100 В/см. В этом интервале фототок изменялся практически линейно с полем. Система регистрации фототока представляла нестационарную цифровую систему, которая включала запоминающий осциллограф и компьютерную систему [57].

На рисунке 2.1.1 приведены спектры фотопроводимости кристаллов GaSe

для двух вариантов расположения токовых контактов: $\vec{E} \perp \vec{c}$ и $\vec{E} // \vec{c}$. Как видно из рисунка, при освещении поверхности образца (кривая 1), на котором оба контакта расположены на освещаемой поверхности ($\vec{E} \perp \vec{c}$), наблюдается высокая фоточувствительность в области энергий $1.95 \div 2.05$ эВ. При этом фототок остается практически постоянным в области фундаментального поглощения. Вид спектральной характеристики существенно меняется в случае, когда вектор напряженности приложенного электрического поля направлен параллельно кристаллической оси \vec{c} кристалла ($\vec{E} // \vec{c}$). При этом максимум фотопроводимости наблюдается при энергиях меньших, чем в случае направлений $\vec{E} \perp \vec{c}$ и равен энергии $\hbar\omega = 1.968$ эВ. Далее, с увеличением энергии, фототок резко уменьшается до незначительных величин.

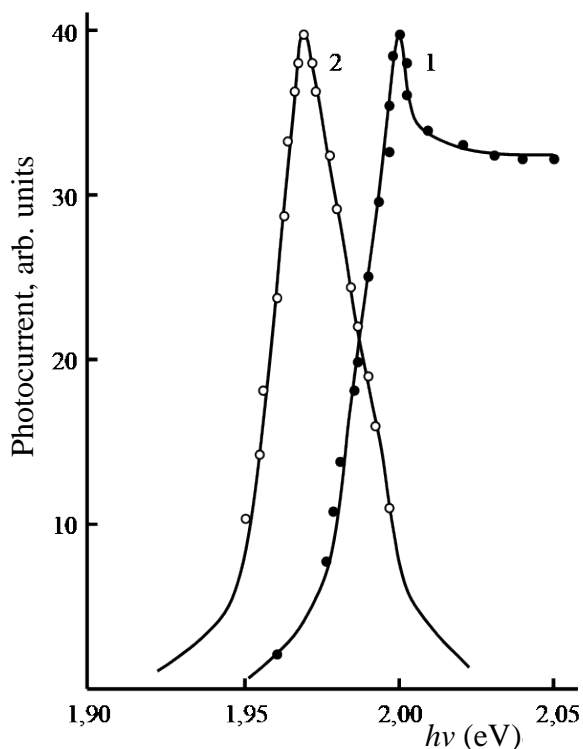


Рис. 2.1.1. Спектральное распределение фотопроводимости кристаллов GaSe при двух различных конфигурациях контактов: 1 – $\vec{E} \perp \vec{c}$, 2 – $\vec{E} // \vec{c}$.

Люкс - амперные характеристики фотопроводимости (ЛАХ), снятые при различных длинах волн возбуждения, соответствующий максимумам фотопро-

водимости, приведены на рисунке 2.1.2. Кривые *a* и *б* соответствуют случаю, когда приложенное электрическое поле направлено перпендикулярно и параллельно оси \vec{c} . Как видно из рисунка, в случае $\vec{E} \perp \vec{c}$ (кривая *a*) наблюдается линейная зависимость фототока $\Delta\sigma$ от интенсивности возбуждения I , а в случае $\vec{E} // \vec{c}$ (кривая *б*) в некотором диапазоне интенсивностей имеет место более сильная зависимость $\Delta\sigma \sim I^{2.5}$, где $\Delta\sigma$ - величина фотопроводимости, I - интенсивность падающего света.

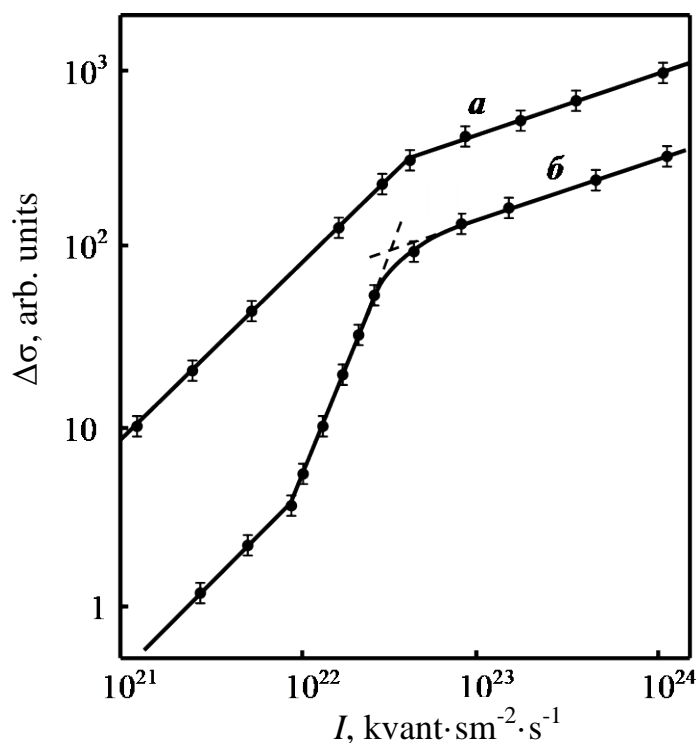


Рис. 2.1.2. Зависимость фотопроводимости кристаллов GaSe от интенсивности лазерного излучения с длиной волны $\lambda_1 = 620$ нм ($\vec{E} \perp \vec{c}$), $\lambda_2 = 630$ нм ($\vec{E} // \vec{c}$).

На рис. 2.1.3 приведен спектр пропускания кристаллов GaSe, снятый под действием импульсов жидкостного лазера. Как видно из рисунка, максимум поглощения равен длины волне $\lambda = 620$ нм. Эта длина волны соответствует поглощению свободных экситонов около фундаментального края поглощения [58-60].

Наблюдаемые особенности в спектрах фотопроводимости могут быть объяснены влиянием групповой неупорядоченности атомов соседних слоев на

фотоэлектрические свойства кристаллов GaSe. Действительно, отсутствие перекрытия электронных волновых функций атомов отдельных слоев, в какой-то мере смещенных друг относительно друга, приводит к тому, что носители заряда перескакивают из одного слоя в другой, преодолевая некоторый энергетический барьер ΔE , вследствие чего наблюдается сильная анизотропия подвижности [61]:

$$\frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}} = A \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (2.1.1)$$

где μ_{\parallel} и μ_{\perp} - подвижности основных носителей тока вдоль и поперек оси \vec{c} , A – отношение эффективных масс дырок $\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}$ для GaSe. Высота барьера ΔE от 10 до 100 мэВ в зависимости от режима метода выращивания монокристаллов.

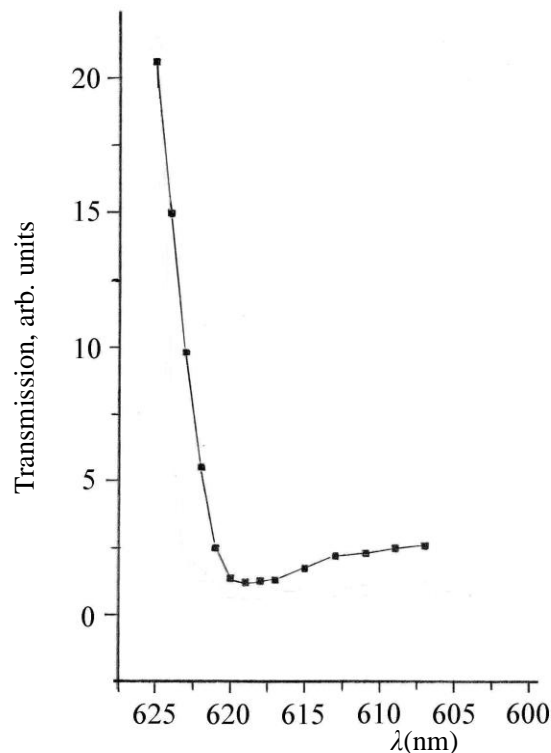


Рис. 2.1.3. Спектры пропускания кристаллов GaSe.

С этой точки зрения становится понятным различие в спектральных характеристиках фотопроводимости. Как уже было сказано выше, максимум, наблюдаемый в спектре фотопроводимости в случае $\vec{E} \perp \vec{c}$, хорошо согласуется

со спектром пропускания GaSe и относится к экситонной фотопроводимости. Смещение длинноволнового края фотопроводимости при $\vec{E} // \vec{c}$ и резкий спад фототока с увеличением энергии возбуждения связаны с тем, что в направлении оси \vec{c} неравновесные носители принимают делокализованные состояния у дна зон, обусловленные флуктуациями ΔE_g . В области $h\nu \geq E_g$ фоточувствительность резко снижается, так как свет поглощается лишь в небольшой приповерхностной области и локализация электронных состояний затрудняет дрейф неравновесных фотоносителей вдоль оси \vec{c} . Отчасти это связано также с тем, что локализация электронов и экситонов резко уменьшает их диффузионную длину вдоль оси \vec{c} [62], поэтому неравновесные носители или экситоны не могут диффундировать вглубь образца, преодолевая энергетический барьер и усиливается процесс рекомбинации неравновесных носителей заряда. Поэтому энергия, соответствующая максимуму фоточувствительности, не выражает экситонный пик и на спектре кривая срезается ранним наступлением усиления рекомбинационного процесса. Стоит отметить, что эти особенности фотопроводимости можно обнаружить при комнатной температуре, так как ширина запрещенной зоны, определенная из исследований температурной зависимости коэффициента анизотропии в кристаллах GaSe составляет $\Delta E = 30 \div 100$ мэВ, что превышает, тепловую энергию носителей $kT = 26$ мэВ при 300 К.

Люкс-амперная характеристика фотопроводимости, также может быть объяснена воздействием энергетического барьера на подвижность неравновесных носителей заряда. На самом деле, если существует барьер, то фототок определяется теми носителями, которые активизируются на уровне равновесного барьера ΔE_0 . При увеличении уровня возбуждения концентрация неравновесных носителей Δn увеличивается и и когда достигается некоторая концентрация Δn , определенная по условию $\Delta n \approx N_c$ (где N_c – эффективная плотность состояний), происходит вырождение полупроводника благодаря световому легированию. При дальнейшем увеличении уровня возбуждения происходит сдвиг квазиуровня Ферми внутри зон, что, уменьшает высоту межслойного

барьера ΔE . В этом случае фотопроводимость можно описать как:

$$\Delta\sigma(I) = e\mu_0\Delta n(I) \exp\left(-\frac{\Delta E(I)}{kT}\right) = e\mu_0\Delta n(I) \exp\left(-\frac{\Delta E_0 - \xi_n(I)}{kT}\right), \quad (2.1.2)$$

где μ_0 -подвижность без барьера, ξ_n - квазиуровень Ферми, отсчитываемый от дна зоны проводимости.

Расчеты показывают, что ЛАХ в указанной области, хорошо описывается формулой (4.3). Поскольку протяженность этой области, согласно (4.3), зависит от условия $0 \leq \xi_n \leq \Delta E_0$, то ЛАХ фотопроводимости позволяет вычислить равновесную высоту барьера ΔE_0 по формуле:

$$\Delta E_0 = kT \ln \left[\frac{\Delta\sigma_2 \left(\frac{I_1}{I_2} \right)^\alpha}{\Delta\sigma_1} \right], \quad (2.1.3)$$

где $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ – значения фотопроводимости при интенсивностях I_1 и I_2 , α – показатель зависимости $\Delta n \sim I^\alpha$, который при $t_{\text{им}} < \tau$ (где $t_{\text{им}}$ – длительность импульса, τ – время жизни носителей тока) равен единице. Из расчетов получено, что $\Delta E_0 \approx 50$ мэВ. Поскольку эти барьеры не устраняются экранированием неравновесных носителей заряда до вырождения ($\Delta n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), то можно предположить, что они не связаны с неоднородным распределением примесей или дефектов. Например, как показано в [54], они могут быть обусловлены неупорядоченным размещением слоев, друг относительно друга, что характерно для слоистых материалов.

2.2. Поглощение ИК – света свободными носителями, созданными лазерным излучением в кристаллах InSe

Как известно, в полупроводниках исследование поглощения света свободными носителями требует сравнительно высоких концентраций последних.

Однако, существует целый ряд полупроводников, где создание высоких концентраций свободных носителей обычными способами, например, с помощью легирования, наталкивается на ряд затруднений. В таком случае, свободные носители могут генерироваться с помощью лазеров, в которых за счет их большой мощности, можно создавать весьма значительную концентрацию неравновесных электронно-дырочных пар. Исследование неравновесных явлений в слоистых кристаллах моноселенида индия (InSe) при столь высоких концентрациях носителей представляет большой интерес. Слоистые полупроводники InSe в последнее время стали предметом интенсивных научных исследований. Наряду с нелинейными явлениями, ранее обнаруженными в этих веществах при высоких уровнях оптического возбуждения [63, 64] кристаллы InSe в настоящее время являются весьма перспективными материалами для их использования в сверхтонкой и сверхбыстродействующей электронике [65-67]. Сверхтонкие слои моноселенида индия имеют уникальные свойства, которые качественно выделяют его среди остальных двумерных кристаллов. В полученных двумерных образцах моноселенида индия подвижность электронов является наивысшей ($\sim 7000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$). Этот параметр материала является чрезвычайно важным с точки зрения повышения быстродействия приборов, которые могут быть созданы на его основе. По мнению ученых, у моноселенида индия есть широкие перспективы дальнейшего практического применения, поскольку его тонкие слои при сочетании с графеном и некоторыми другими функциональными двумерными кристаллами, имеют все шансы составить конкуренцию кремнию (Si), как основного материала современной электроники [68, 69, 70]. Сильное и широкополосное поглощение света в InSe при лазерном возбуждении позволяет добиться высокой плотности неравновесных носителей заряда, необходимой для наблюдения особенностей неравновесных электронных процессов, возникающих в них.

Исследованные монокристаллы InSe были выращены методом Бриджмена в горизонтальном варианте. Весь процесс выращивания проводился в автоматическом режиме, что позволяло получать совершенные монокристаллы с

естественной зеркальной поверхностью. Образцы с размерами $0,1 \times 3 \times 3$ мм³ были изготовлены путем скалывания из крупных слитков в направлении параллельном оптической оси \vec{c} . Согласно холловским измерениям, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей тока в направлении, параллельном оптической оси-с составляли: $\rho \approx 120$ Ом·см, $n \approx 10^{14}$ см⁻³, $\mu_n = 525$ см²/В¹с. В некоторых образцах подвижность электронов достигала до значений 1000 см²В⁻¹с⁻¹. Для возбуждения неравновесных носителей использовался импульсный Nd:YAG лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс с максимальной мощностью ~ 12 МВт/см².

В качестве источника инфракрасного излучения для исследования поглощения на свободных носителях использовался свет кварцевой галогенной лампы накаливания мощностью 400 Вт, пропущенный через кремниевый фильтр. Свет с длинами волн $\lambda = (1,2-2,5)$ мкм, прошедший через образец и фильтры, режущие краевые и лазерное излучение, фокусировался на быстродействующий германиевый фотодиод. Вследствие поглощения света неравновесными электронами и дырками происходила импульсная модуляция зондирующего ИК-света и релаксация этого импульса отражала вымирание носителей во времени в кристалле. Кривые релаксации фототока наблюдались на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS – 2012C). Широкополосный усилительный тракт позволял наблюдать без искажения импульсы обеих полярностей с фронтами от 0,15 до 20 мкс.

На рисунке 2.2.1,а представлена зависимость величины сигнала модуляции ИК – света (ΔM) от интенсивности возбуждения светом лазера (I). Как видно из рисунка, наблюдается линейный ход сигнала с последующим его насыщением. Изменение интенсивности прошедшего через образец зондирующего ИК – света $\Delta M(t)$ (величина сигнала модуляции) может быть записана следующим образом [71, 72]:

$$\Delta M(t) = M_{max} \left[1 - \exp \left(-\sigma_{n+p} \int_0^d \Delta n(x,t) dx \right) \right], \quad (2.2.1)$$

где σ_{n+p} – суммарная величина сечения поглощения света неравновесными электронами и дырками, M_{\max} – величина сигнала модуляции при высоком уровне возбуждения, $\Delta n(x,t)$ – концентрация неравновесных пар на глубине x от поверхности образца.

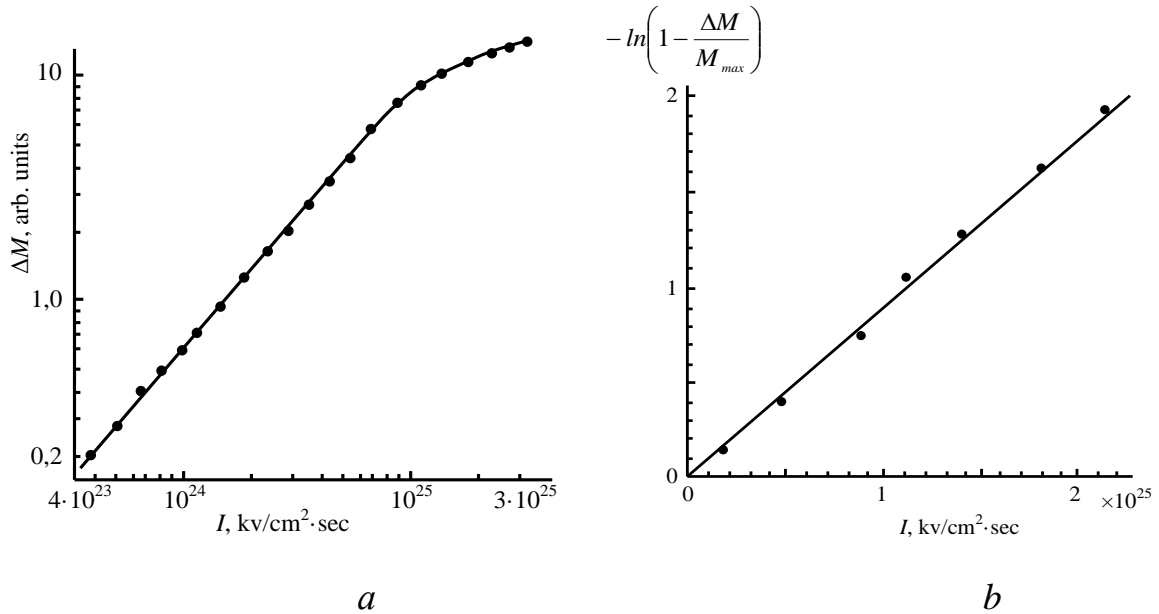


Рис. 2.2.1. (a) Зависимость сигнала модуляции поглощения в InSe от интенсивности возбуждения I ; (b) Зависимость $\ln(1 - \frac{\Delta M}{M_{\max}})$ от интенсивности возбуждения I .

I.

Для определения сечения поглощения света неравновесными носителями σ_{n+p} производилось изменение амплитуды импульса $\Delta M(t)$. Так как время жизни неравновесных пар при реализованных уровнях возбуждения больше, чем длительность импульса лазера t_u , очевидно, что в этом случае максимальный сигнал модуляции достигается при $t=t_u$. Соответствующее выражение для концентрации в момент времени без учета диффузии и поверхностной рекомбинации можно записать в виде:

$$\Delta n(x, t_u) = \Delta n(0)e^{-\alpha x}, \quad (2.2.2)$$

где:

$$\Delta n(0) = (1 - R)\alpha I t_u, \quad (2.2.3)$$

здесь: R – коэффициент отражения, I – интенсивность света, падающего на образец, α – коэффициент поглощения света.

С учетом (2.2.2) выражение для величины модуляции (2.2.1) может быть представлено в виде:

$$\Delta M(t_u) = M_{\max} \left[1 - \exp\left(-\sigma_{n+p} \int_0^d \Delta n(0) e^{-\alpha x} dx\right) \right] \quad (2.2.4)$$

и после интегрирования имеем:

$$\Delta M(t_u) = M_{\max} \left[1 - \exp\left(-\sigma_{n+p} \Delta n(0) \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d})\right) \right]. \quad (2.2.5)$$

При лазерном возбуждении $\alpha d \gg 1$, тогда из (2.2.5) получаем:

$$\Delta M(t_u) = M_{\max} \left[1 - \exp\left(-\sigma_{n+p} \Delta n(0) \frac{1}{\alpha}\right) \right]. \quad (2.2.6)$$

С учетом (2.2.3) выражение для величины модуляции (2.2.6) может быть представлено в виде:

$$\Delta M(t_u) = M_{\max} \left[1 - e^{-(1-R)\sigma_{n+p} I t_u} \right]. \quad (2.2.7)$$

Отсюда:

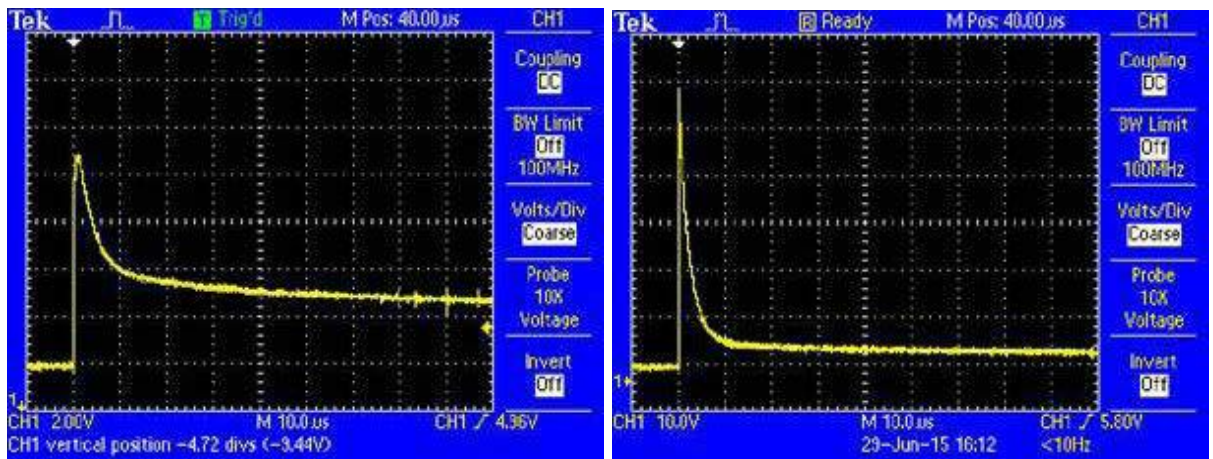
$$\ln\left(1 - \frac{\Delta M}{M_{\max}}\right) = -(1 - R)\sigma_{n+p} I t_u. \quad (2.2.8)$$

Зависимость $\ln\left(1 - \frac{\Delta M}{M_{\max}}\right)$ от интенсивности возбуждения I представлена

на рисунке 2.2.1, б. По наклону этой зависимости определено сечение поглощения зондирующего света неравновесными носителями $\sigma_{n+p} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

На рисунке 2.2.2 представлены кривые релаксации фототока при возбуждении образцов InSe лазерным излучением с $\hbar\omega = 2,34 \text{ эВ}$. При низких интенсивностях возбуждения ($I \approx 10^{22} \text{ квант/см}^2\text{с}$) в кривой релаксации фототока наблюдаются быстрые и медленные составляющие рекомбинации (рис. 2.2.2,а). При наличии 2-х каналов рекомбинации релаксацию фототока (J_ϕ) можно определить по формуле:

$$J_\phi = J_\phi^{\max} e^{-t\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)} \quad (2.2.9)$$



а)

б)

Рис. 2.2.2. Кривые релаксации фототока при разных интенсивностях излучения лазерного импульса: а) $I \approx 10^{22} \text{ квант/см}^2\text{с}$, б) ($I \approx 10^{25} \text{ квант/см}^2\text{с}$).

Оценки величины времени жизни неравновесных носителей тока на основе данной формулы, с учетом кривых релаксации фототока, составляют $\tau_1 = 4 \text{ мкс}$, $\tau_2 = 120 \text{ мкс}$, соответственно.

С увеличением интенсивности возбуждающего излучения ($I \approx 10^{25} \text{ квант/см}^2\text{с}$) происходит значительное уменьшение времени жизни неравновесных носителей на быстром канале, до $\tau_1 = 0,8 \text{ мкс}$, а медленный канал почти ис-

чезает (рис. 2.2.2, б).

По-нашему мнению медленный канал рекомбинации, наблюдаемый при низких интенсивностях возбуждения, связан с тем, что основным процессом рекомбинации в этом случае является мономолекулярная линейная рекомбинация на примесных центрах. Уменьшение времени жизни при высоких интенсивностях возбуждения, по-видимому, обусловлено высокой концентрацией неравновесных носителей, генерируемых мощным лазерным излучением ($\tau \sim \frac{1}{\Delta n}$) [75].

Оценки величины концентраций по формуле (2.2.2) показали, что при высоких интенсивностях возбуждения концентрация неравновесных носителей достигает величины $\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($R \sim 0,3$; $I \approx 10^{25} \text{ квант/см}^2 \text{ с}$; t_u 10 нс; $\alpha = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [73]), Эта величина на несколько порядков превышает концентрацию равновесных носителей и концентрацию примесных уровней в InSe. Поэтому, при высоком уровне оптического возбуждения преобладающим типом рекомбинации неравновесных электронов в селениде индия является биполярная межзонная рекомбинация [74].

2.3. Возникновение дрейфовой емкости в 2D кристаллах InSe

Среди двумерных материалов наиболее перспективными для наноэлектроники и фотоники являются атомарно-тонкие пленки селенида индия [76-79]. Преимущества 2D-кристалла InSe перед другими 2D-материалами, такими как графен, кремний, Mo_2S и др., связаны с тем, что InSe обладает очень высокой подвижностью электронов проводимости [80, 81] при относительно коротком времени жизни неравновесных носителей тока и высокой механической гибкостью сверхтонких пленок [82–84]. При уменьшении числа монослоев с двадцати до двух ширина запрещенной зоны сверхтонких пленок селенида индия изменяется в диапазоне от 1,26 до 1,66 эВ [84, 85]. Следовательно, сверхтонкие слои селенида индия могут быть востребованы для изготовления быстродей-

ствующих и высокопроизводительных фотоприемников, работающих в ближней инфракрасной области спектра. Однако сверхтонкие пленки InSe, состоящие из нескольких монослоев, т.е. толщиной в несколько сотен ангстрем, имеют низкое значение коэффициента поглощения [86], что несколько омрачает материальные перспективы фотоэлектроники.

Тонкие пленки InSe получают механическим снятием пленки с монокристаллического слитка. Монокристаллические слитки селенида индия получали методом Бриджмена в горизонтальном варианте. Образцы ($4 \times 4 \times 10$) мм³ вырезались из среднего сечения слитка, затем с поверхности (4×4) мм² отслаивались несколько слоев перпендикулярно оси *c* кристалла. С последнего слоя, расположенного на липкой ленте, были удалены дополнительные слои для получения ультратонкой пленки толщиной 1,3 мкм. На рисунке 2.3.1 показано СЭМ-изображение края пленки, позволяющее определить толщину пленки. Толщина каждого монослоя в InSe составляет 63 Å, следовательно, пленка состоит из 100 монослоев. На полученную пленку наносились токопроводящие контакты из низкоомной серебряной пасты.

Вольт-амперную характеристику образцов снимали в режиме постоянного и переменного токов без подключения сопротивления нагрузки с помощью характеристографа TP-4805. Для исследования фотоэлектрических свойств образцов использовали галогенную лампу с кварцевым цоколем, монохроматор типа M833 с двойной дисперсией, импульсный Nd⁺:YAG-лазер с генерацией второй и третьей гармоник. Длительность лазерного излучения составляла 12 нс при максимальной мощности 7 МВт/см².

Механизмы прохождения тока в 2D-кристаллах могут существенно отличаться от объемных кристаллов. В атомарно тонких пленках количество дефектов решетки, в том числе количество посторонних примесей, сведено к нулю, а материал имеет почти собственную проводимость. Поэтому токи, зависящие от температуры и внешних воздействий (например, света), в двумерных кристаллах ограничены количеством свободных носителей заряда, инжектируемых из источника, подобно токам, ограниченным объемным зарядом в высокоомных

кристаллах.

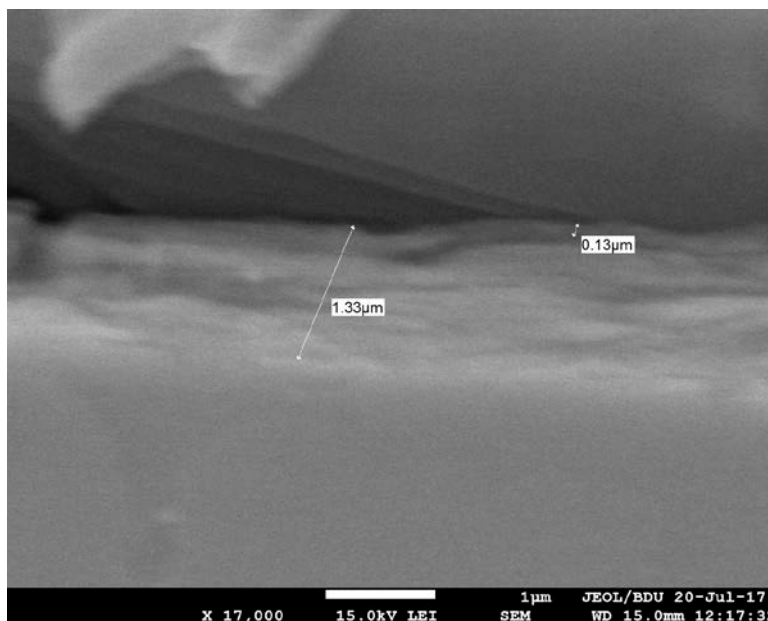


Рис. 2.3.1. Изображение края тонкой пленки InSe на СЭМ.

Однако, в отличие от трехмерных, в двумерных кристаллах наряду с ионизированными атомами, нейтральные атомы решетки, занимающие определенную часть сечения атомарно тонких пленок, могут играть роль экранирующего элемента и вызывать сопротивление для носителей заряда, уменьшая их подвижность. ВАХ ультратонкой пленки InSe толщиной 1,3 мкм, представленная на рисунке 2.3.2, наглядно демонстрирует сделанное выше предположение.

Длина пленки между токопроводящими контактами (между истоком и стоком) составляла 4 мм, поэтому в диапазоне напряженности поля 0 – 400 В/см, характеристика подчиняется закону Ома, а плотность тока в образце определяется выражением:

$$j = e(n\mu_n + p\mu_p)E. \quad (2.3.1)$$

Учитывая, что пленка имеет n-тип проводимости, а подвижность электронов в сверхтонких пленках InSe ($\mu_n = 720 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) значительно превышает подвижность дырок, уравнение (2.3.1) можно записать в виде:

$$j = en\mu_n E. \quad (2.3.2)$$

Начиная с 400 В/см ток в образце насыщается, что связано с ограничением инжекции электронов из-за малого сечения пленки. С учетом сечения пленки ($4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$) по формуле (2.3.2) вычисляем максимальную концентрацию электронов, инжектируемых из источника: $n \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

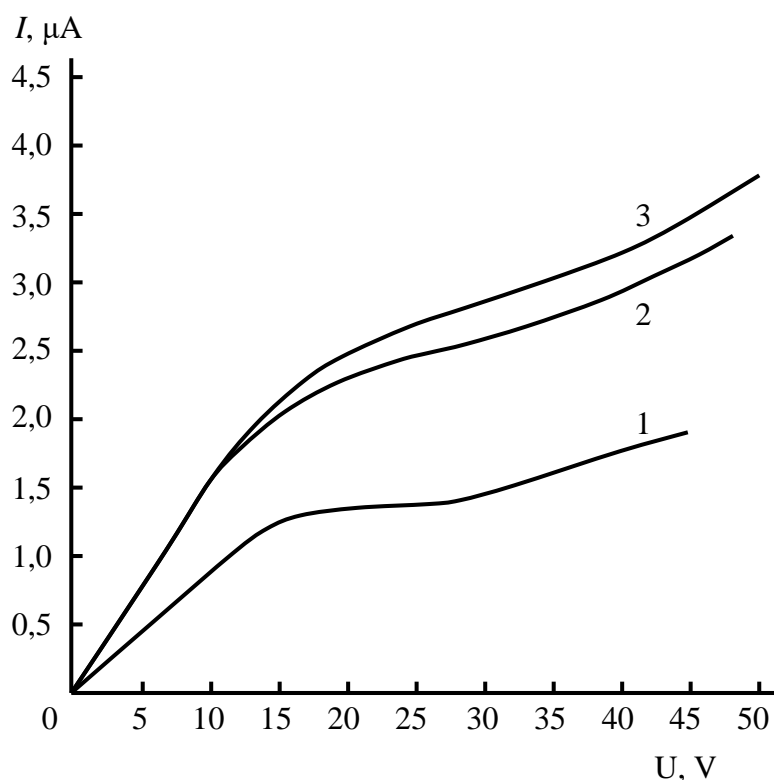


Рис. 2.3.2. ВАХ тонкой пленки InSe толщиной 1,3 мкм. 1- в темноте; 2 - при освещенности 160 лк, 3 - при освещенности 200 лк.

В поле сильных полей ($E > 400 \text{ В/см}$) ток через образец несколько увеличивается. По всей видимости, это связано с полевой зависимостью подвижности электронов. При освещении пленки белым светом с интенсивностью 160 и 200 люкс в пленке генерируются неравновесные носители заряда и соответственно увеличивается ток. Из кривых 2 и 3 на рисунке 2.3.2 видно, что сублинейность характеристик освещенного образца начинается при меньших напряжениях поля. Однако сопротивление образцов при малых полях и разных

уровнях освещенности одинаково. Это означает, что происходит насыщение и концентрации генерируемых неравновесных носителей заряда, а рост тока в области высоких полей и уровней оптического возбуждения обязательно обусловлен увеличением подвижности носителей заряда. Высокая подвижность электронов и ультратонкая структура, т.е. 2D-формат пленки, способствует появлению дрейфовой емкости при прохождении тока через пленку.

Поскольку высокоподвижные электроны покидают сток образца, а медленно движущиеся дырки замедляют инжекцию электронов из источника, вокруг источника накапливается отрицательный заряд (рисунок 2.3.3). Таким образом, на стоке (аноде) образца накапливается положительный заряд, а на источке (катод) – отрицательный. При установившемся течении тока дрейфовая емкость имеет небольшое значение. Однако при освещении пленки лазерным импульсом возникает импульс фототока за счет неравновесных электронов и дырок. Выделение высокоподвижных электронов вблизи анода и рекомбинация медленно движущихся дырок способствует возникновению большой дрейфовой емкости.

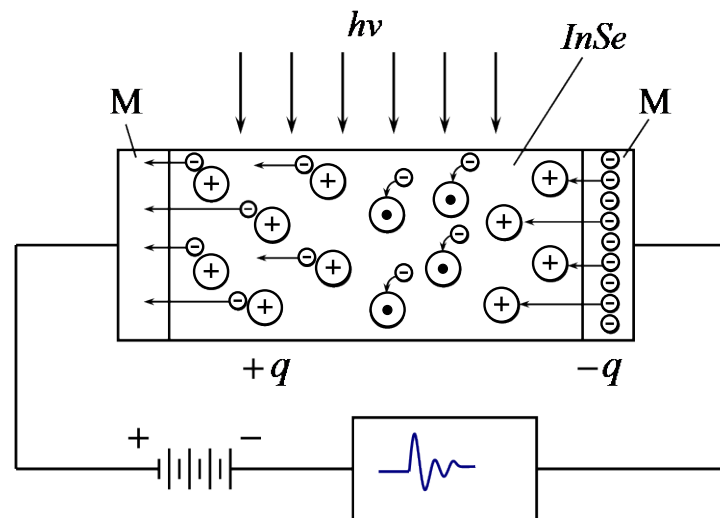


Рис. 2.3.3. Диаграмма, иллюстрирующая возникновение дрейфовой емкости в InSe.

Пленка InSe толщиной 1,3 мкм облучалась лазерным импульсом длительностью 12 нс и длиной волны 535 нм. В результате генерировалось равное ко-

личество неравновесных электронов и дырок. Электроны с высокой подвижностью быстро покидают пленочный сток. После прекращения освещения в середине пленки часть неравновесных дырок рекомбинирует с электронами и образуется высокоомная область нейтральных атомов.

Таким образом, после прекращения оптического возбуждения наряду с обычной релаксацией фототока, вызванной рекомбинацией неравновесных носителей заряда, разряжается и дрейфовая емкость, образованная областью заряженных положительных ионов в прианодной области пленки и катодными электронами. Поэтому релаксационный процесс можно рассматривать как диссипативное течение релаксационного типа и применять к нему уравнения Максвелла-Каттанео [87]:

$$j + \tau \frac{dj}{dt} = -\sigma \nabla \varphi, \quad (2.3.3)$$

где j – плотность тока, τ – время релаксации фототока, σ – электропроводность пленки, $\varphi = \frac{q}{C}$ – потенциальная пропускная способность за счет дрейфа.

При нулевом градиенте потенциала переноса, т.е. отсутствии процесса дрейфовой емкости в пленке, одноканальная рекомбинация неравновесных носителей заряда происходит по закону:

$$j = -\tau \frac{dj_f}{dt}, \quad (2.3.4)$$

где j_f – плотность тока. Плотность фототока при постоянной подвижности электронов можно выразить формулой:

$$j_f = e \Delta n v = \frac{eN}{V} v = \frac{q}{V} v, \quad (2.3.5)$$

где, V – объем пленки, v – скорость дрейфа электронов, $q = eN$ – число неравновесных электронов, уменьшающееся со временем по формуле:

$$q(t) = q_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.3.6)$$

где, q_0 – количество неравновесных электронов, генерируемых лазерным излучением.

Разряд положительных и отрицательных зарядов дрейфовой емкости через измерительную цепь будет происходить по закону:

$$q' = q'_0 e^{-\delta t} \cos \omega t, \quad (2.3.7)$$

где q'_0 – дрейфовая емкость заряда в момент прекращения оптического возбуждения, δ – логарифмический декремент затухания, ω – собственная частота измерительного контура.

Передаточный потенциал за счет поля между катодом и анодом равен:

$$\varphi = \frac{q'}{C} = \frac{q'_0}{C} e^{-\delta t}, \quad (2.3.8)$$

где C – дрейфовая способность. Градиент потенциала $\nabla \varphi$ определяется только в направлении протекания тока на расстоянии ℓ , между анодом и катодом, и его можно записать простым выражением φ/ℓ .

С учетом уравнений (2.3.5), (2.3.6) и (2.3.7) в (2.3.3) получаем выражение для релаксации импульса фототока в тонких пленках типа InSe:

$$i = j \cdot S = \frac{v q_0}{\ell} e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{q'_0 \sigma S}{C \ell} e^{-\delta t} \cos \omega t, \quad (2.3.9)$$

где S – сечение тонкой пленки. Предэкспоненциальные факторы постоянны и

не зависят от времени для данной тонкой пленки. Следовательно, уравнение (2.3.9) можно записать в виде:

$$i = Ae^{-\frac{t}{\tau}} - A'e^{-\delta t} \cos \omega t, \quad (2.3.10)$$

где, $A = \frac{\nu q_0}{\ell}$, $A' = \frac{q'_0 \sigma S}{C\ell}$. При выборе значений константы $A = 0,08$; $A' = 0,05$; $\tau = 0,5$ нс; $\delta = 0,05$ нс⁻¹ и $\omega = 20$ нс⁻¹ зависимость $i(t)$, рассчитанная по формуле (2.3.10), имеет вид, показанный на рисунке 2.3.4.

Кинетика фототока в сверхтонких пленках InSe при воздействии импульсного лазерного излучения длительностью 12 нс представлена на рис. 2.3.5.

Сравнивая расчетную и экспериментальную зависимости релаксационного тока от времени, мы наблюдаем их хорошее соответствие. Таким образом, уравнение (2.3.9) может быть использовано для математического моделирования релаксации импульсов тока в сверхтонких двумерных кристаллах типа селенида индия. В данном случае имеется в виду необходимость учета свойств селенида индия. Как отмечалось выше, подвижность электронов в нанослоях InSe во много раз превышает подвижность дырок. Эта особенность необходима для появления дрейфовой емкости в двумерных кристаллах [88].

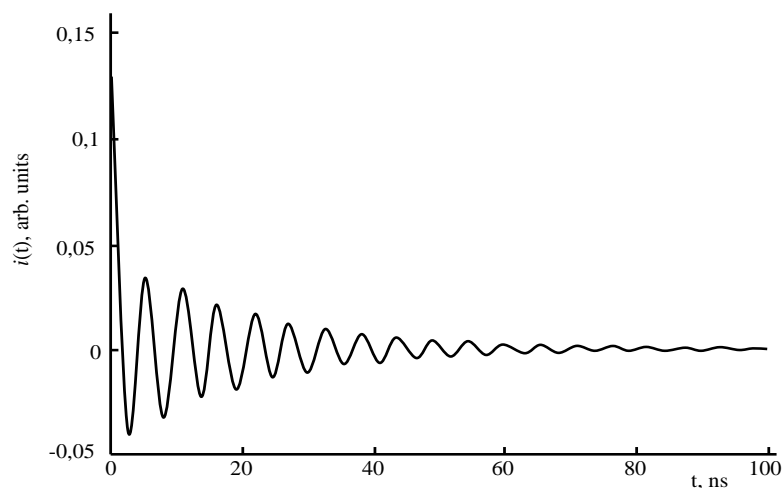


Рис. 2.3.4. Расчетная зависимость тока от времени с использованием уравнения Максвелла-Каттанео.

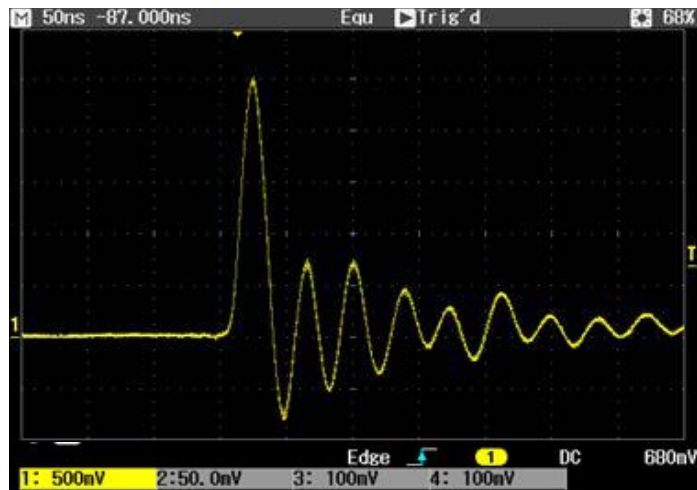


Рис. 2.3.5. Экспериментальная временная зависимость релаксационного тока в сверхтонких пленках InSe при воздействии импульсного лазерное излучение.

2.4. Оптические нелинейности в кристаллах InSe при лазерном возбуждении

Исследования проводились на специально нелегированных кристаллах n-InSe, выращенных методом Бриджмена. Образцы с толщинами 10-30 мкм и площадями $\sim 1 \text{ см}^2$ были изготовлены путем скалывания из крупных слитков в направлении параллельном оптической оси-c. В проводимых нами экспериментах в качестве источника света применялись пикосекундный YAG:ND³⁺ лазер, генерирующий световые импульсы длительностью 25 пс, работающий в режиме синхронизации мод. После усиления световой импульс расщеплялся на два: первый, преобразованный в кристалле KDP в импульс света с удвоенной частотой (во вторую гармонику, $\hbar\omega_H = 2,34 \text{ эВ}$), служил источником возбуждения, второй преобразовывался в световой импульс с широким спектральным распределением при прохождении кюветы с тяжелой водой (0,75÷1,5) мкм. Возбуждение кристаллов осуществлялись интенсивным световым импульсом с $\hbar\omega = 2,34 \text{ эВ}$ и снимались спектры поглощения с помощью зондирующего импульса жидкостного лазера. Временная задержка между пробным импульсом света и импульсом накачки осуществлялась изменением длины пути импульса

накачки. Нулевая задержка определялась с помощью измерения корреляционной функции импульса накачки и пробного импульса посредством ап-конверсии в кристалле KDP. Спектральное распределение пробного импульса, прошедшего через образец InSe, исследовалось с помощью двойного монохроматора ДФС-12 (рис. 2.4.1) [94].

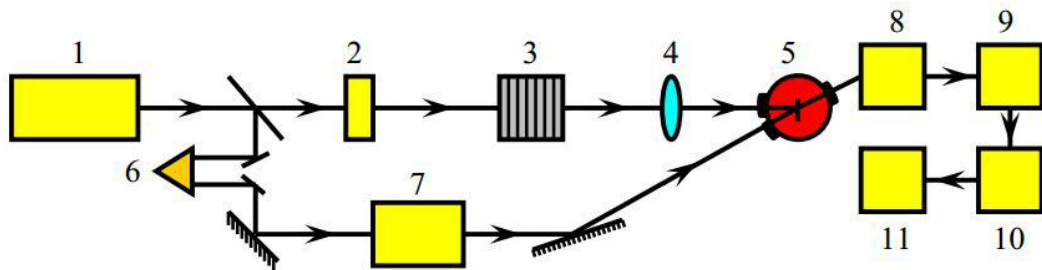


Рис. 2.4.1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров пропускания кристаллов InSe: 1- YAG: Nd³⁺ - лазер, 2-кристалл КДР, 3- фильтры, 4-образец, 5-делитель времени, 6-кювета с тяжелой водой (deuteroxide), 7 монохроматор, 8-детектор, 9-осциллограф, 10-компьютерная система.

На рисунке 2.4.2,а представлена зависимость величины коэффициента пропускания монокристаллов InSe при T=77 К от интенсивности излучения при возбуждении кристаллов светом с энергией кванта $h\nu = 1,327$ эВ.

Эта энергия соответствует резонансному экситонному поглощению InSe. Как видно из рисунка, наблюдается нелинейное поглощение в области экситонного резонанса и происходит просветление образца на указанной частоте излучения при высоких уровнях возбуждения. Более детальное исследование просветления и динамики нелинейного поглощения света в области экситонного резонанса, было проведено при T=4,2 К. На рисунке 2.4.2,б представлены спектральные зависимости оптической плотности монокристалла InSe (между импульсом накачки и зондирующим импульсом – нулевая временная задержка). Как видно из рисунка, с увеличением мощности накачки происходит уменьшение и расширение экситонного пика.

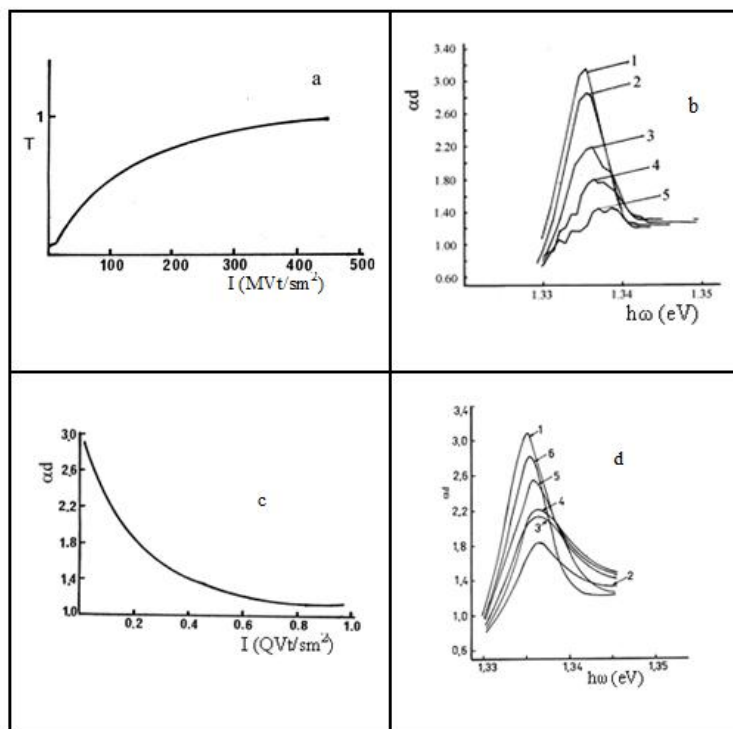


Рис.2.4.2. а) Зависимость коэффициента пропускания от интенсивности возбуждения (в случае резонансного возбуждения InSe, $h\nu=1,327$ эВ) при $T = 77$ К, б) Спектры поглощения InSe при различных интенсивностях возбуждения $I_{нак}$, (МВт/см²): 1 – 0; 2 – 12; 3 – 60; 4 – 250; 5 – 600 (между импульсом накачки и зондирующим импульсом – нулевая временная задержка, $\Delta t=0$) при $T= 4,2$ К, в) Зависимость оптической плотности InSe от интенсивности возбуждения ($h\nu_{нак} = 2,34$ эВ, $h\nu_{проб} = 1,336$ эВ, $\Delta t = 0$) при $T= 4,2$ К, г) Спектры поглощения InSe при различных временных задержках между импульсом накачки и пробным импульсом : 1 – $I_{нак} = 0$; 2 – $\Delta t = 24$ пс; 3 – $\Delta t = 98$ пс; 4 – $\Delta t = 297$ пс; 5 – $\Delta t=660$ пс; 6 – $\Delta t = 910$ пс; $I_{нак} = 600$ МВт/см², $h\nu_{нак} = 2,34$ эВ, $T= 4,2$ К.

Оптическая плотность исследованных кристаллов уменьшается примерно в три раза при увеличении мощности возбуждения до $0,8$ ГВт/см² рис. 2,в). На рис. 2.4.2,д приведены спектры поглощения InSe при различных временных задержках между импульсом накачки и пробным импульсом. Наблюдается уширение спектральной линии и смещение максимума экситонного поглощения в

область больших энергий относительно невозбужденного состояния. В области энергий между уровнем экситона и краем зоны проводимости возникает вынужденное поглощение.

Временная динамика просветления в области экситонного и наведенного поглощения имеет свои характерные особенности (рис. 2.4.3,а, б). Экспериментально установлено, что просветление в области экситонного поглощения характеризуется фронтом нарастания во времени ~ 60 пс, а спад имеет быструю и медленную кинетику (рис. 2.4.3,а).

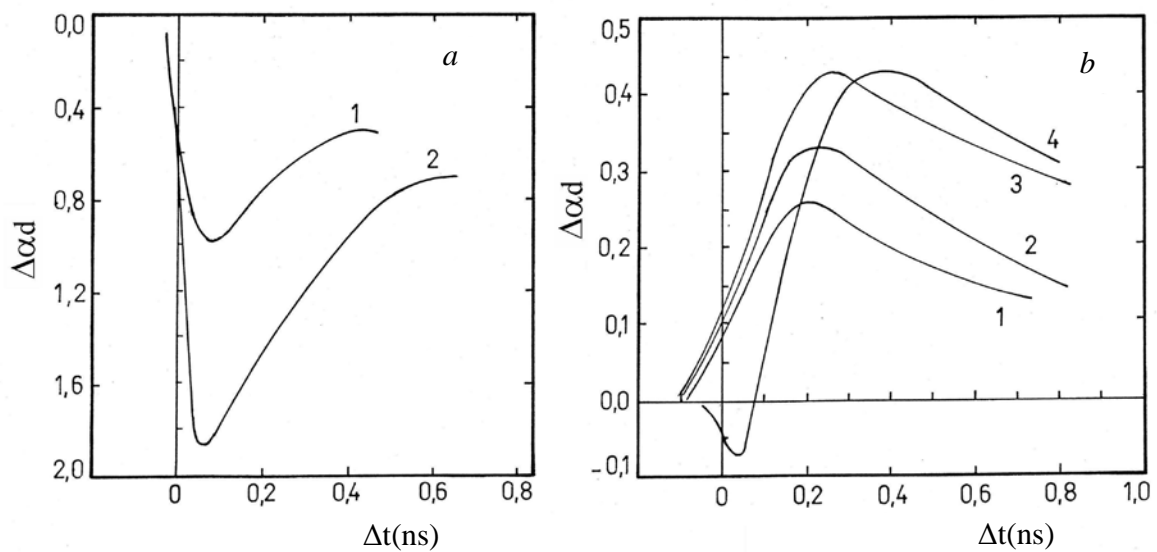


Рис. 2.4.3. Зависимость оптической плотности InSe от времени задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом (Δt). а) в максимуме экситонного поглощения $\hbar\omega_{\text{проб}} = 1,336$ эВ, $\hbar\omega_{\text{рамп}} = 2,34$ эВ, $T = 4,2$ К; 1 – $I_{\text{рамп}} = 100$ МВт/см², 2 – $I_{\text{рамп}} = 200$ МВт/см²; б) в континууме поглощения $\hbar\omega_{\text{проб}} = 1,340$ эВ, $\hbar\omega_{\text{рамп}} = 2,34$ эВ, $T = 4,2$ К; 1 – $I_{\text{рамп}} = 100$ МВт/см², 2 – $I_{\text{рамп}} = 200$ МВт/см², 3 – $I_{\text{рамп}} = 300$ МВт/см², 4 – $I_{\text{рамп}} = 400$ МВт/см².

По-нашему мнению, экспериментально наблюдаемое нелинейное поглощение света и его временная эволюция в области экситонного резонанса в слоистых кристаллах InSe может быть объяснено процессом экранирования экситонов плазмой неравновесных носителей, генерированными лазерным светом

(переход Мотта) [89].

Кинетика вынужденного поглощения в области энергий между уровнем экситона и краем зоны проводимости показана на рисунке 2.4.3,б. Отметим, что при высоких уровнях возбуждения ($I \sim 600 \text{ МВт/см}^2$) пробный импульс усиливается и фронт нарастания характеризуется временем $\sim 60 \text{ пс}$. Максимум наведенного поглощения достигается за время $\sim 200 \div 300 \text{ пс}$, и с ростом интенсивности накачки смещается в сторону больших времен.

$$n_{Mott} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{1,46}{4a_{\text{экс.}}} \frac{m_0}{m_e + m_h} \right)^3 \quad (2.4.1)$$

Оценки показывает, что критическая концентрация, необходимая для моттовского перехода в InSe равна $n_{Mott} = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Плотность неравновесных носителей, создаваемых лазером с интенсивностью $I_0 = 1,5 \times 10^{25} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$ и длительностью $\Delta t = 3 \times 10^{-9} \text{ с}$ равна $\Delta n = \alpha I_0 \Delta t = 4,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (где $\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-3}$ коэффициент поглощения на краю собственного поглощения). Видно, что полученные нами значения концентрации неравновесных носителей на три порядка превышает плотность экситонов, необходимую для моттовского перехода. С другой стороны в пользу механизма экранирования кулоновского взаимодействия свободными носителями в InSe также свидетельствует определение длины экранирования по формуле [90]:

$$L = \hbar / 2(\pi / 3)^{1/6} N^{-1/6} \frac{\epsilon^{1/2}}{em^{*1/2}} \quad (2.4.2)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла, m^* - эффективная масса, N - концентрация генерированных носителей.

Длина экранирования, вычисленное по формуле (2.4.2) оказалось равным $L \sim 10 \text{ \AA}$, что намного меньше радиуса экситона ($\sim 37 \text{ \AA}$) в InSe.

Как видно из рисунка 2.4.2,б при интенсивности света $I_{\text{накачки}} \sim 600$ МВт/см² полного исчезновения экситонной линии поглощения не обнаружено. Это, по-видимому, связано с неоднородным возбуждением образца при $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2,34$ эВ.

Поскольку уменьшение экситонного поглощения обусловлено взаимодействием экситонов и экранированием кулоновского потенциала свободными носителями, увеличение пропускания зондирующего импульса должно быть пропорционально интегральной интенсивности импульса, т.е. время нарастания просветления должно быть порядка длительности импульса (см. рис. 2.4.3, а, б). С другой стороны, затягивание переднего фронта просветления может быть связано с диффузией неравновесных носителей. Первоначально генерация свободных носителей происходит в тонком слое $\sim 10^{-4}$ см, в дальнейшем электроны и дырки диффундируют вглубь образца, уменьшая поглощение экситонов. Коэффициент амбиполярной диффузии в InSe < 10 см²/с; поэтому временной масштаб перераспределения носителей за счет диффузии по образцу составляет более 1 нс, что свидетельствует о незначительном влиянии процесса диффузии.

По-видимому, быстрое уменьшение просветления (см. рис. 2.4.3, а) в основном связано с рекомбинационными процессами в электронно-дырочной паре и плотном экситонном газе. Медленная кинетика, возможно, определяется процессом экранирования экситонов прямой зоны неравновесными носителями непервой зоны (время жизни этих носителей $\sim 10^{-7}$ с).

Другим следствием, к которому может приводить экситонное взаимодействие и экранирование кулоновского потенциала свободными носителями, генерируемыми лазерным излучением, является уменьшение ширины запрещенной зоны или перенормировка полос в InSe при высоких уровнях оптического поглощения. По нашему мнению, обнаруженное нами наведенное поглощение в области энергий между уровнем экситона и краем зоны проводимости InSe связано именно с появлением континуума состояний за счет смещения края энергетической зоны (см. рис. 2.4.3,б).

Хорошее приближение для уменьшения ширины запрещенной зоны [91]:

$$\delta E_g = \sum_{q \neq 0} [V_s(q) - V(q)] - \sum_{q \neq 0} V_s(q) [f_e(q) + f_h(q)] \quad (2.43)$$

где первый и второй члены называются вкладами «кулоновской дырки» и «экранированного обмена», соответственно. Здесь $V(q)$ и $V_s(q)$ — фурье-образы неэкранированного и экранированного кулоновского потенциалов соответственно. Тогда перенормированная ширина запрещенной зоны равна:

$$E'_g = E_g + \delta E_g \quad (2.44)$$

с $\delta E_g < 0$ [первый член в уравнении (2.4.3) имеет отрицательный знак, так как экранированный кулоновский потенциал меньше кулоновского потенциала, $V_s(q) < V(q)$].

Сдвиг запрещенной зоны происходит при достаточно высокой концентрации экситонов и необходимости учета их коллективных свойств. Точнее, речь идет о таких концентрациях n_{ex} , при которых значение начинает приближаться к единице, т. е. среднее расстояние между экситонами становится сравнимым с их радиусом. Сдвиг запрещенной зоны зависит от расстояния r_s между двумя экситонами

$$r_s \equiv \left(\frac{1}{n_{ex} a_{ex}^3} \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.45)$$

С уменьшением r_s перенормировка зон увеличивается.

Мы видим, что экранированный обмен и кулоновско-дырочный вклад увеличиваются с увеличением плотности носителей (уменьшением расстояния между частицами). При низких плотностях носителей доминирующий вклад вносит кулоновско-дырочный член, тогда как при повышенных плотностях оба члена одинаково важны. Часто полезное приближение для уменьшения ширины запрещенной зоны было получено в [92]:

$$\frac{\delta E_g}{E_B} = E_{xc} + n \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} \quad (2.4.6)$$

где E_B — энергия Ридберга экситона, а

$$E_{xc} = \frac{4.8316 + 5.0879r_s}{0.0152 + 3.0426r_s + r_s^2} \quad (2.4.7)$$

Уменьшение ширины запрещенной зоны приводит к монотонному красному сдвигу начала поглощения континуума в полупроводниках. При плотности Мотта ширина запрещенной зоны сдвинулась на одну энергию Ридберга экситона ниже ширины запрещенной зоны нулевой плотности E_g . Для еще более высоких плотностей перенормировка запрещенной зоны может вызвать увеличение поглощения в спектральной области ниже экситонного резонанса. Видно, что такое увеличение поглощения в спектре зависит от величины перенормировки запрещенной зоны по сравнению с увеличением химического потенциала из-за эффекта заполнения полосы [93].

Качественно перенормировку зон можно объяснить следующим образом. Из-за неоднородного возбуждения вблизи передней поверхности плотность неравновесных носителей высока и уровень Ферми находится в перенормированной зоне. Вклад этой области образца в пропускание зондирующего импульса приводит к его увеличению. В той же части образца, где уровень Ферми не лежит в зоне, зондирующий импульс поглощается. В дальнейшем за счет процессов рекомбинации в электронно-дырочной паре плотность плазмы и соответствующий интервал между квазиуровнями Ферми уменьшаются, что приводит к увеличению поглощения зондирующего импульса. Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что время нарастания наведенного поглощения порядка времени быстрого затухания просветления в области экситонного поглощения (рис.2.4.3, а). Исчезновение наведенного поглощения связано с дальнейшим уменьшением концентрации неравновесных носителей.

Расчеты показывают, что плотность пар, генерируемых лазерным излучением ($\sim 4,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в InSe, на три порядка выше, чем плотность экситонов, необходимая для моттовского перехода в этих кристаллах ($n_{\text{Mott}} \sim 2,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Длина экранирования кулоновского потенциала свободными носителями ($L \sim 10 \text{ \AA}$) значительно меньше боровского радиуса экситона ($\sim 37 \text{ \AA}$) в InSe. В области энергий между уровнем экситона и краем зоны проводимости обнаружено наведенное поглощение. Причиной такого поглощения является перенормировка полос в InSe при высоких уровнях оптического возбуждения.

2.5. Просветление в области экситонного резонанса в слоистых кристаллах GaSe

Кристаллы селенида галлия (GaSe) характеризуются большой нелинейной восприимчивостью, наличием экситонного поглощения с большой энергией связи ($\sim 20 \text{ мэВ}$) и большим разнообразием механизмов нелинейности показателя преломления и коэффициента поглощения. Благодаря сравнительно малому коэффициенту поглощения ($\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) возможно глубокое проникновение падающего излучения в образец. Изложенные выше факты, позволяют использовать эти материалы для изготовления детекторов оптического излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, оптических фильтров лазерного излучения, в квантовой электронике, для создания высокоэффективных фотовольтаических преобразователей, газовых сенсоров и термоэлектрических преобразователей, эффективных источников терагерцевого лазерного излучения, которое занимает промежуточное положение между диапазонами радиоволн и световых волн далекой инфракрасной области (100 ГГц – 10 ТГц), в нанoeлектронике, для создания нанотрубок [95-99]. Вместе с тем очень важным являются исследования нелинейного поглощения в кристаллах GaSe – одного из ярких представителей соединений $A^{III}B^{VI}$, в области экситонного резонанса при высоких уровнях оптического возбуждения. Дело в том, что использование лазеров с перестраиваемой частотой с применением современных методов ла-

зерной спектроскопии позволяет не только обнаружить нелинейное поглощение в экситонных переходах, а также исследовать эволюцию и динамику этого процесса.

Исследованные кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена. Образцы относились к ϵ -модификации, имели гексагональную структуру и обладали p-типом проводимости. Образцы с толщинами 10÷50 мкм и геометрическими размерами 3х3 мм² были изготовлены путем скалывания из крупных слитков (перпендикулярно к оптической оси-c). Согласно холловским измерениям, концентрация и подвижность носителей в направлении, параллельном оптической оси-c при комнатной температуре составляли $p=10^{14}$ см⁻³ и $\mu_p=(20\div30)$ см²V⁻¹c⁻¹, соответственно.

В качестве источника излучения были использованы пикосекундный YAG:Nd³⁺ лазер, генерирующий световые импульсы длительностью ~25 пс и лазер на красителе (родамин 6G), накачка которого осуществлялась N₂-лазером. Область перестройки длины волны излучения жидкостного лазера (594-643) нм, ширина линии генерации во всем диапазоне ~0,4 Å⁰. Мощность импульса составляла 12 МВт/см² при длительности импульса порядка 3 нс с частотой повторения 20 Гц. Интенсивность лазерного излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных фильтров. В работе применялся двухпучковый метод исследования (pump - prob spektroskopija). При этом производилось возбуждение кристалла интенсивным световым импульсом с $\hbar\omega = 2,34$ эВ и снимались спектры поглощения с помощью зондирующего импульса жидкостного лазера. Спектры фотолюминесценции исследовались при помощи импульсного азотного лазера ($\lambda=337$ нм). Излучение лазера направлялось на сколотую поверхность кристалла под углом около 20° к нормали, а фотолюминесценция наблюдалась в направлении, перпендикулярном к поверхности. Регистрация люминесценции производилась с помощью дифракционной решетки. Оптический диапазон монохроматора составлял 0,4÷1,2 мкм. Система регистрации представляла собой нестационарную цифровую систему, которая включала в

себя фотоумножитель ФЭУ-62, запоминающий осциллограф и компьютерную систему. Все измерения проводились в интервале температур 80-300 К. Схема экспериментальной установки аналогично, описанной в параграфе 2.1. данной главы.

На рисунке 2.5.1,а,б представлены типичные спектры пропускания монокристаллов GaSe при различных уровнях возбуждения при 300 К и 80 К. Минимумы в спектрах пропускания при длинах волн $\lambda=620$ нм (300 К) и $\lambda=598$ нм (80 К) соответствуют экситонному поглощению [100]. С увеличением мощности накачки происходит просветление образца в области экситонного резонанса. Зависимость коэффициента поглощения от интенсивности возбуждения показана на рисунке 2.5.1 (с). Как видно из рисунка вплоть до интенсивности возбуждения $I_0=(0,1-0,2)$ МВт/см² коэффициент поглощения остается постоянным, но затем при изменении интенсивности в интервале $0,15 < I_0 < 12$ МВт/см², происходит уменьшение коэффициента поглощения более, чем в три раза.

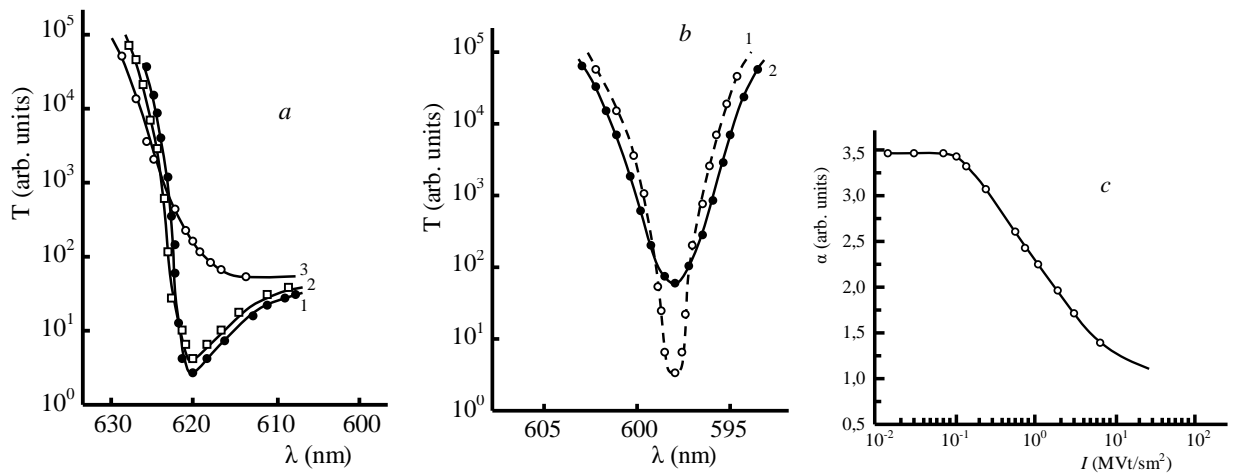


Рис.2.5.1. а) Спектры пропускания GaSe (300 К) при различных интенсивностях возбуждения (в МВт/см²): 1-0,1; 2-2,01; 3-12. б) Спектры пропускания GaSe (80 К) при двух интенсивностях возбуждения (в МВт/см²) : 1-1,7; 2-12. в) Зависимость коэффициента поглощения GaSe от интенсивности возбуждения.

На рисунке 2.5.2 приведены спектры фотолюминесценции кристаллов GaSe при различных уровнях оптического возбуждения (80 К). Как видно из рисунка, эти спектры кроме линии свободного экситона ($\lambda=591$ нм) содержат и

низкоэнергетическую полосу (L-полоса). При низких уровнях возбуждения в спектре присутствует только линия излучения свободного экситона (кривая 1), но с ростом мощности накачки ($I_0 > 0,8 \text{ МВт/см}^2$) в длинноволновой области спектра, т.е. на 20 мэВ ниже линии излучения свободного экситона, появляется полоса излучения с максимумом $\lambda = 597 \text{ нм}$.

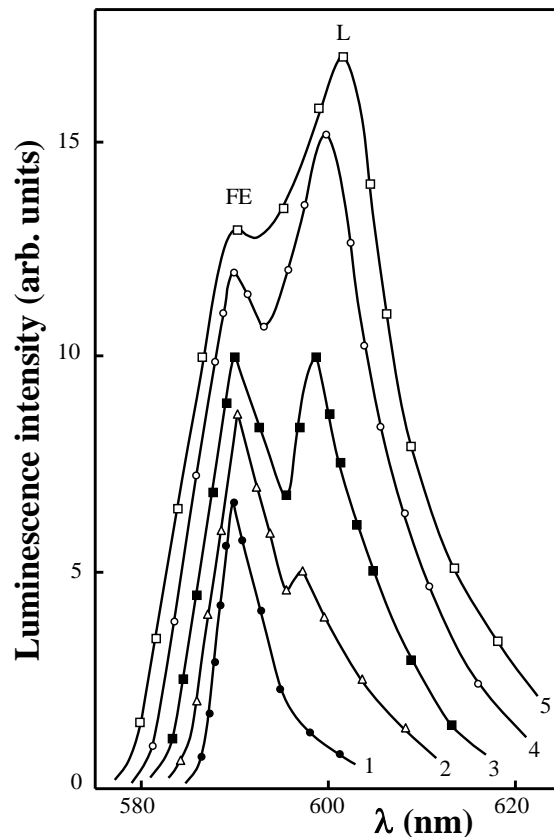


Рис.2.5.2. Спектры фотолюминесценции кристаллов GaSe при различных уровнях оптического возбуждения I (МВт/см^2): 1-0,12; 2-1,01; 3-4,02; 4-6,03; 5-12. $T=80\text{К}$.

При очень высоких уровнях возбуждения в спектре излучения доминирует только L-полоса люминесценции. Следует отметить, что в зависимости от интенсивности возбуждения положение L-полосы меняется, наблюдается ее смещение в сторону длинных волн.

На рисунке 2.5.3 (а), представлено красное смещение L-полосы в зависимости от мощности лазера. На рисунке 2.5.3(б), приведены зависимости интен-

сивности люминесценции экситонного пика и L-полосы от интенсивности лазерного излучения. Как видно из рисунка, интенсивность L-полосы квадратично зависит от интенсивности возбуждения, тогда как экситонная линия меняется линейно с увеличением интенсивности.

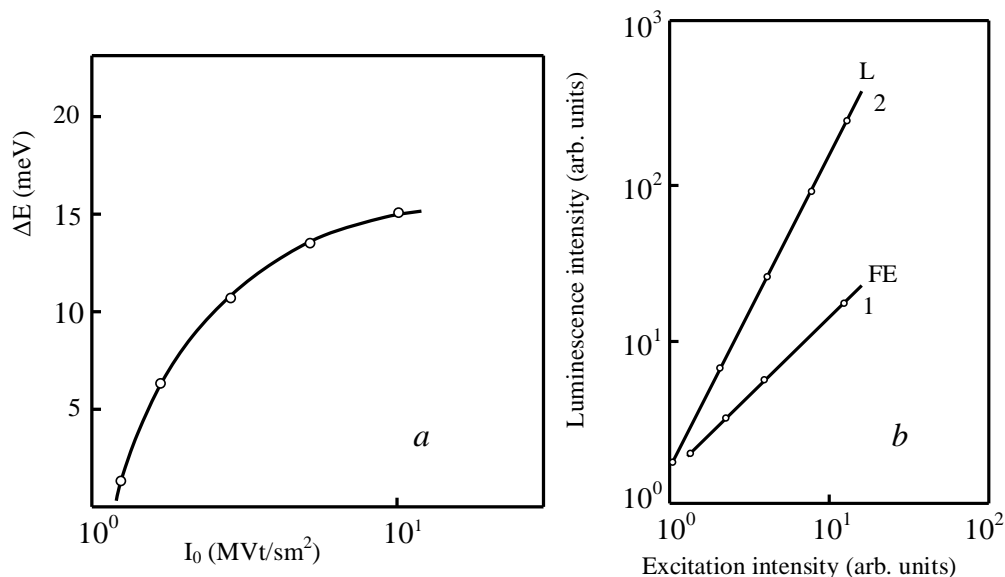


Рис.2.5.3, а. Смещения L-полосы в кристаллах GaSe в зависимости от мощности лазера, **б-** Зависимости интенсивности люминесценции экситонного пика (кривая 1) и L-полосы (кривая 2) в кристаллах GaSe от интенсивности лазерного излучения.

На рисунке 2.5.4 представлены спектры фотопроводимости ($\Delta\sigma$) кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения (I_0). При низких мощностях накачки наблюдается хорошо известная экситонная фотопроводимость с максимумом при энергии фотона $\hbar\omega \approx 2.00$ эВ. С ростом мощности накачки увеличивается концентрация неравновесных носителей, что приводит к увеличению фотопроводимости в экситонной области (кривая 2). Дальнейшее увеличение интенсивности возбуждения приводит к уширению и исчезновению экситонного пика (кривые 3 и 4), но при этом фотопроводимость за краем фундаментального поглощения резко возрастает.

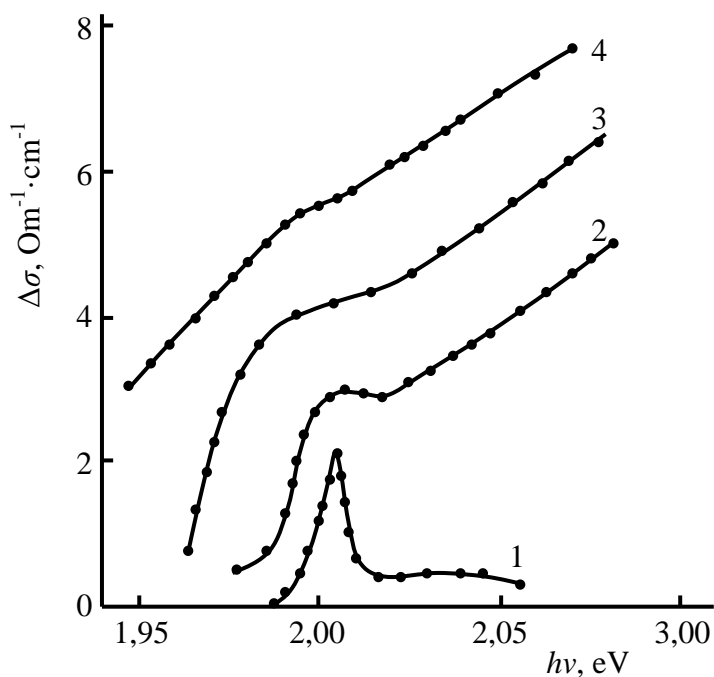


Рис. 2.5.4. Спектры фотопроводимости кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения, МВт/см²: 1-0.46, 2-2.28, 3-6.14, 4-12.

На рисунке 2.5.5 представлена осциллограмма импульса фототока при возбуждении кристаллов GaSe 2-ой гармоникой излучения Nd:YAG лазера. Как видно из рисунка наблюдается два канала рекомбинации: быстрый $\tau_1 = 1.7$ мкс и медленный $\tau_2 = 20$ мс. Быстрый канал рекомбинации, по-видимому, связан с рекомбинацией свободных экситонов, а медленный участок, вероятно, обусловлен локализацией неравновесных электронов примесными центрами.

По-нашему мнению, наблюдаемые особенности в спектрах пропускания и люминесценции кристаллов GaSe могут быть объяснены взаимодействием экситонов при высоких интенсивностях возбуждения и экранированием кулоновского взаимодействия свободными носителями, генерированными лазерным светом. Действительно, при резонансном возбуждении кристаллов GaSe лазерным светом электроны и дырки связываются в экситоны. В дальнейшем с увеличением интенсивности возбуждения плотность экситонов растет, и при ее достижении некоторого критического значения (переход Мотта) происходит взаимодействие между экситонами, что приводит к распаду экситонов и образованию свободных электронно-дырочных пар.

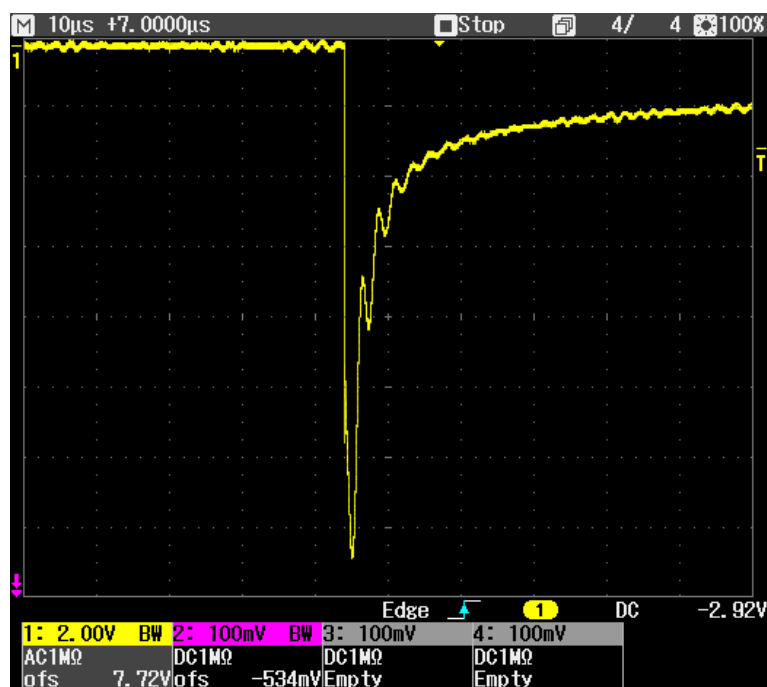


Рис. 2.5.5. Осциллограмма импульса фототока при возбуждении кристаллов GaSe 2-ой гармоникой Nd:YAG –лазера.

Что касается природы L-полосы, наблюдаемой в спектрах люминесценции исследованных кристаллов GaSe, то она может быть обусловлена примесями, излучением связанных экситонов, а также фононным повторением свободных экситонов. Не исключены и совместные действия указанных механизмов. Связать L-полосу с излучением экситонной молекулы также является маловероятным, так как это излучение обычно появляется на 6 мэВ ниже линии свободного экситона, поэтому не может быть обнаружено экспериментально при 80К. Одним из наиболее возможных причин появления L-полосы могут быть процессы соударения, такие как экситон - электрон или экситон- экситон, которые имеют место при высоких уровнях оптического возбуждения и в то же время зависят от мощности накачки [101]. Наблюдаемое нами нелинейное поглощение, а также энергия излучения L-полосы, по-нашему мнению могут быть последовательно объяснены экситон–экситонным взаимодействием. Экситон–экситонное взаимодействие может быть описано следующей формулой:

$$h\nu = E_g - 2E_b - E_k E_k' - \frac{\hbar k^2}{2\mu} = E_g - 2E_b - \Delta E'', \quad (2.5.1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$ приведенная эффективная масса электрон - дырочных пар, $\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ суммарная кинетическая энергия электрон - дырочных пар, $M = m_e + m_h$, E_b – энергия связи экситона, $\hbar k_{eнач.}(кон.)$ момент электрона перед (после) соударения, E_{kk} - кинетическая энергия экситонов перед соударением.

Особенности экситон – экситонного взаимодействия заключаются в том, что при этом процессе энергия излучения меньше, чем ширина запрещенной зоны на величину $2 E_b (E_g - 2 E_b)$. Что касается величин $\Delta E'$ и $\Delta E''$, то согласно работам [102-104] для экситон-экситонного взаимодействия, $\Delta E''$ определяется по формуле:

$$\Delta E'' = \frac{1}{\mu} \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad (2.5.2)$$

где N/V - темп генерации свободных носителей в единице объема.

Зависимость $\Delta E''$ от интенсивности возбуждения носит характер как $\Delta E'' \sim I_0^{1/3}$. Оценки по формуле (2.5.2) показывают, что при значении $m_e=0.7m_0$, $m_h = 0.5m_0$ и $I_0 \approx 10$ МВт/см², $\Delta E''$ для GaSe равен $\Delta E'' \approx 15$ мэВ, что сравнимо с экспериментально найденными значениями для ΔE .

На основании вышеизложенного, можно утверждать, что новая полоса люминесценции, наблюдавшаяся в GaSe при высоких уровнях возбуждения, обусловлена экситон-экситонным взаимодействием [105].

Обнаруженное при высоких уровнях оптического возбуждения нелинейное поглощение в кристаллах GaSe в области экситонного резонанса, обусловлено экранированием кулоновского взаимодействия свободными носителями и экситон-экситонным взаимодействием. Плотность пар, генерированных лазерным светом в GaSe ($4,5 \times 10^{19}$ см⁻³) значительно превышает плотность, необходимую для моттовского перехода в этих кристаллах.

2.6. Нелинейный коэффициент поглощения и показатель преломления в GaSe при лазерном возбуждении

Благодаря слоистой структуре, высокой поляризуемости, оптической однородности и естественным зеркальным поверхностям, кристаллы GaSe нашли широкое применение в оптоэлектронике и в них обнаружены такие эффекты как: генерация гармоник [106, 107], параметрическая генерация света [108, 109], оптическая бистабильность [110], многофотонное поглощение [111], электронно-дырочная плазма [112-116], вынужденное излучение [117-121] и т.д.

В настоящее время для измерения нелинейных оптических параметров полупроводников применяются различные экспериментальные методы: памп-проб спектроскопия (pump-probe spectroscopy) [122], нелинейная интерферометрия (optical interferometry) [123], четырехволновое смешение (four-wave mixing) [124], трехволновое смешение (three-wave mixing) [125], нелинейное пропускание (nonlinear transmission measurement) [126], лучевая дисторсия, так называемый метод z-сканирования (beam-distortion technique, referred to as a z-scan) [127] и Моир дефлектометрия (Moire deflectometry) [128].

В наших исследованиях нелинейный коэффициент поглощения и коэффициент преломления кристаллов GaSe были измерены простым однолучевым методом, называемым методом z-сканирования.

Исследованные кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена. Образцы относились к ϵ -модификации, имели гексагональную структуру и имели p-тип проводимости. Все образцы, с толщинами ~ 20 -100 мкм, были изготовлены путем скалывания из крупных слитков (перпендикулярно оптической оси "с"). При комнатной температуре ширина запрещенной зоны GaSe равна $E_g = 2,02$ эВ.

Для определения нелинейного оптического поглощения и показателя преломления были использованы импульсные Nd:YAG лазер и жидкостной лазер на красителе. Оптическая геометрия эксперимента, используемая для измерения коэффициента нелинейного поглощения, показана на рисунке 2.6.1.

В эксперименте использовались два источника света. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера ($\lambda=532$ нм с частотой повторения 10 Гц, максимальной мощностью 12 МВт/см² и длительностью ~ 10 нс). Интенсивность лазерного излучения изменялась при помощи калиброванных световых фильтров. Для измерения пропускания образцов возбуждаемых лазерным излучением, вторым источником света служила галогенная лампа. Спектры оптического поглощения GaSe измерялись с использованием автоматического монохроматора M833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение $\sim 0,024$ нм на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350 - 2000 нм.

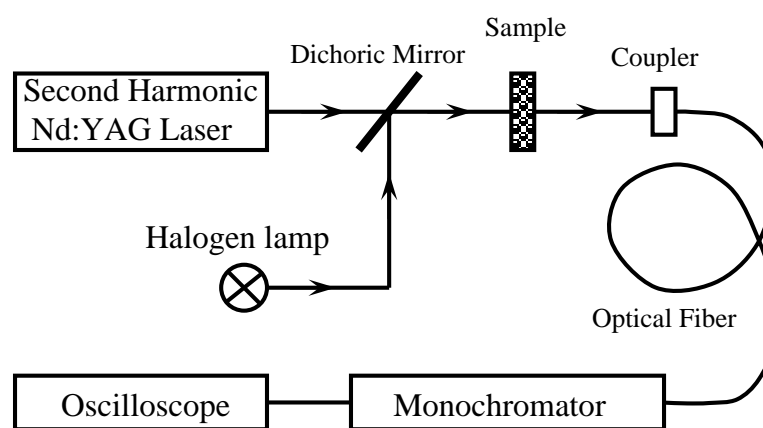


Рис.2.6.1. Экспериментальная установка для измерения коэффициента нелинейного поглощения в GaSe.

На рисунке 2.6.2 показана схема установки для эксперимента z-сканирования. В качестве источника возбуждения был использован жидкостной лазер на красителе Родамин 6G (PRA, LN-107) с накачкой на выходе лазера N₂ лазером (PRA, LN -1000). Область перестройки длины волны излучения (594-643) нм, с частотой повторения 20 Гц, максимальной мощностью 10 МВт/см² и длительностью импульса ~ 3 нс. Метод z-сканирования, использованный в работе, впервые введенный Шейхом-Бахом [129], хорошо известен и использует

ся для изучения нелинейных свойств оптических материалов. Метод позволяет определить величину и знак нелинейного показателя преломления, а также двухфотонный коэффициент поглощения.

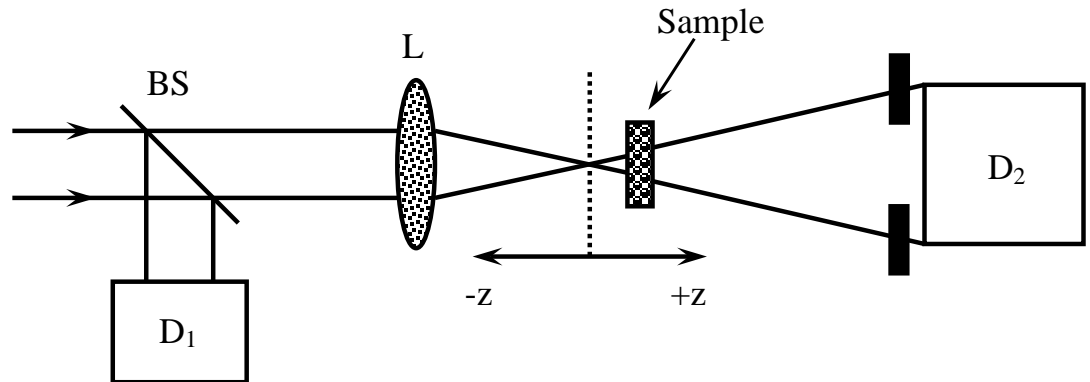


Рис. 2.6.2. Экспериментальная схема для техники z-сканирования. Положение образца относительно фокальной плоскости линзы изменяется и измеряется коэффициент пропускания.

Этот метод основан на использовании эффекта самофокусировки сходящегося гауссова пучка в образце с нелинейными оптическими свойствами. Метод определения нелинейных постоянных состоит в перемещении образца вдоль оптической оси вблизи фокуса линзы, используемого для формирования сходящегося гауссова пучка и измерения мощности излучения, проходящего через образец. Метод z-сканирования с открытой апертурой используется для измерения коэффициента нелинейного поглощения. При перемещении образца вдоль оси z с переходом через фокус, зависимость общей интенсивности пропускания может быть измерена как функция положения образца. Для оценки нелинейного показателя преломления используется метод z-сканирования с закрытой апертурой. Поскольку из-за эффекта самофокусировки размер пятна в плоскости детектора изменяется, размещение диафрагмы конечной апертуры перед детектором обеспечивает измерение величины нелинейного показателя преломления. Как видно из рисунка 2.6.2, лазерный луч с гауссовым пространственным профилем луча направляется к образцу после прохождения через узкую фокусирующую линзу L . Количество света, прошедшего через образец, де-

тектируется детектором D_2 через конечную апертуру, в то время как интенсивность падающего лазера определяется детектором D_1 . Никакая дополнительная линза не используется после образца, так что профиль дальнего поля передаваемой интенсивности может быть измерен с помощью детектора D_2 . Положение образца относительно фокальной плоскости линзы варьируется и в каждой позиции измеряется интенсивность пропускания лазера. Передаваемая интенсивность через апертуру как функция положения z связана с нелинейным показателем преломления.

Спектры поглощения монокристаллов GaSe, при низкой ($I \sim 0,1$ МВт/см², 1-я кривая) и высокой ($I \sim 5$ МВт/см², 2-я кривая) интенсивности возбуждения приведены на рисунке 2.6.3,а. Как видно из рисунка, при высоких уровнях возбуждения край полосы сдвигается в сторону более низких энергий (красное смещение). Изменение спектра поглощения показано на рисунке 2.6.3,б. Сдвиг спектра поглощения в сторону более низких энергий приводит к изменению показателя преломления.

Из соотношения Крамерса-Кронига [130] можно определить изменение показателя преломления при энергии фотона $\hbar\omega$ как:

$$\Delta n(\hbar\omega) = \frac{hc}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta\alpha(\hbar\omega')}{(\hbar\omega')^2 - (\hbar\omega)^2} d(\hbar\omega') \quad (2.6.1)$$

Используя уравнение (2.6.1) для расчета изменения показателя преломления, связанного с изменением поглощения на рис. 2.6.3,б, мы получаем результат, изображенный на рис.2.6.3,в. Как видно из рисунка, в этом случае индуцированное изменение показателя преломления является отрицательным ниже края полосы и положительным на стороне высоких энергий.

По-нашему мнению наблюдение в кристаллах GaSe нелинейного поглощения обусловлено безызлучательной рекомбинацией неравновесных электронно-дырочных пар, генерированных лазерным светом. Действительно, когда полупроводник возбуждается мощным лазерным излучением, образуются

электронно-дырочные пары, концентрация которых может достигать $\sim 10^{18}$ - 10^{19} см³. Рекомбинация этих носителей происходит в основном по двум каналам, излучательным или безызлучательным.

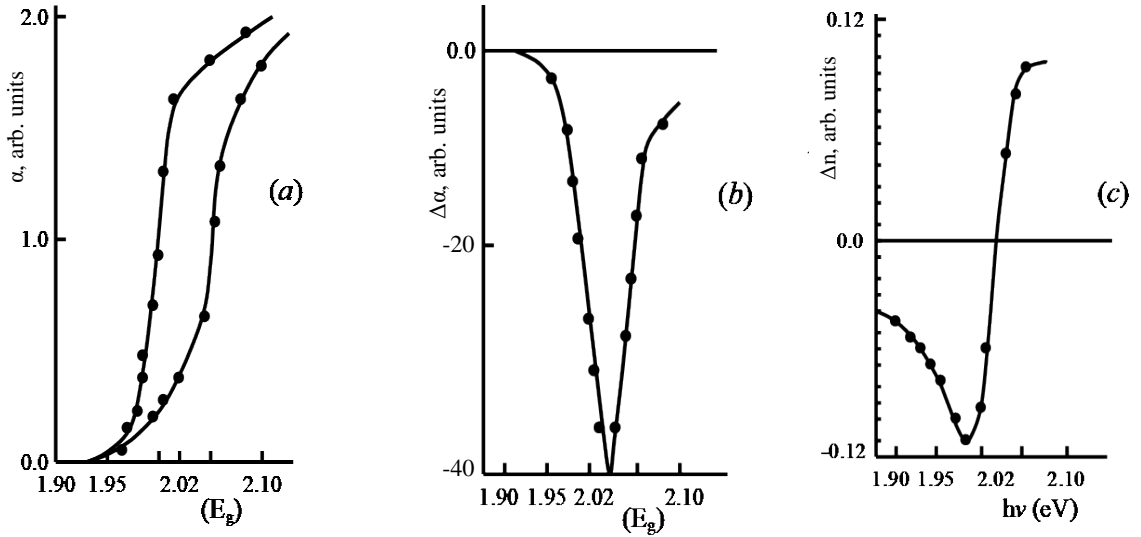


Рис. 2.6.3. Оптическая нелинейность в GaSe. (a) Спектры поглощения у края полосы поглощения при низкой (кривая 1) и высокой (кривая 2) интенсивностях возбуждения. (b) Изменение коэффициента поглощения. (c) Изменение показателя преломления.

В полупроводниках со значениями ширины запрещенной зоны 1-2 эВ, интенсивность излучательной рекомбинации незначительна. При излучательной рекомбинации происходит излучение фотонов, энергия которых соответствует зона-зонным, экситонным или примесным переходам. В случае безызлучательной рекомбинации электронно-дырочные пары передают свою энергию кристаллу за счет фононного излучения, что соответствует нагреву решетки. В эксперименте безызлучательная рекомбинация наблюдается в подавляющем большинстве случаев. Как правило, в полупроводниковых кристаллах нагрев образца уменьшает ширину запрещенной зоны с соответствующим красным смещением относительно края полосы поглощения. В результате воздействия лазерного нагрева изменяется коэффициент поглощения и показатель преломления вещества.

В пользу безызлучательного механизма рекомбинации, также свидетельствуют проводимые нами эксперименты с использованием внешнего электрического поля. Как показывают экспериментальные результаты, в кристаллах GaSe наблюдается значительный сдвиг края полосы поглощения под действием внешнего электрического поля. На рисунке 2.6.4 приведены спектры пропускания GaSe при различных значениях приложенных к образцу напряжений. Как видно из рисунка, край полосы поглощения GaSe без приложенного электрического поля соответствует длине волны $\lambda=620$ нм, что хорошо согласуется с результатами работ по электропоглощению в GaSe [131]. При приложении к образцу напряжения наблюдается сдвиг края полосы поглощения в длинноволновую область спектра. При этом сравнительно большой сдвиг ~ 16 нм, что соответствует 50 мэВ, наблюдается при 18 В.

Красное смещение края поглощения в GaSe может быть связано с эффектом Франца-Келдыша или тепловым нагревом образца при приложении постоянного электрического поля. Но наши экспериментальные результаты не могут быть удовлетворительно объяснены с помощью эффекта Франца-Келдыша. Согласно этой модели, сдвиг края поглощения определяется следующей формулой [132]:

$$h\theta = 0.0725 \left(\frac{m_0}{\mu} \right)^{1/3} E^{2/3}, \quad (2.6.2)$$

где $\mu^{-1} = (m_e)^{-1} + (m_h)^{-1}$ – приведенная эффективная масса, а E – приложенное электрическое поле в МВт/см. Подставив значения эффективных масс электронов $m_e = 0.3m_0$ и дырок $m_h = 0.2m_0$ для GaSe [133], а также экспериментальное значение приложенного к образцу электрического поля $E=10^3$ В/см в формулу (2.6.2), получим, что сдвиг края поглощения, связанный с эффектом Франца-Келдыша составляет всего лишь $\sim 1,4$ мэВ, который намного меньше экспериментально полученного значения (~ 50 мэВ).

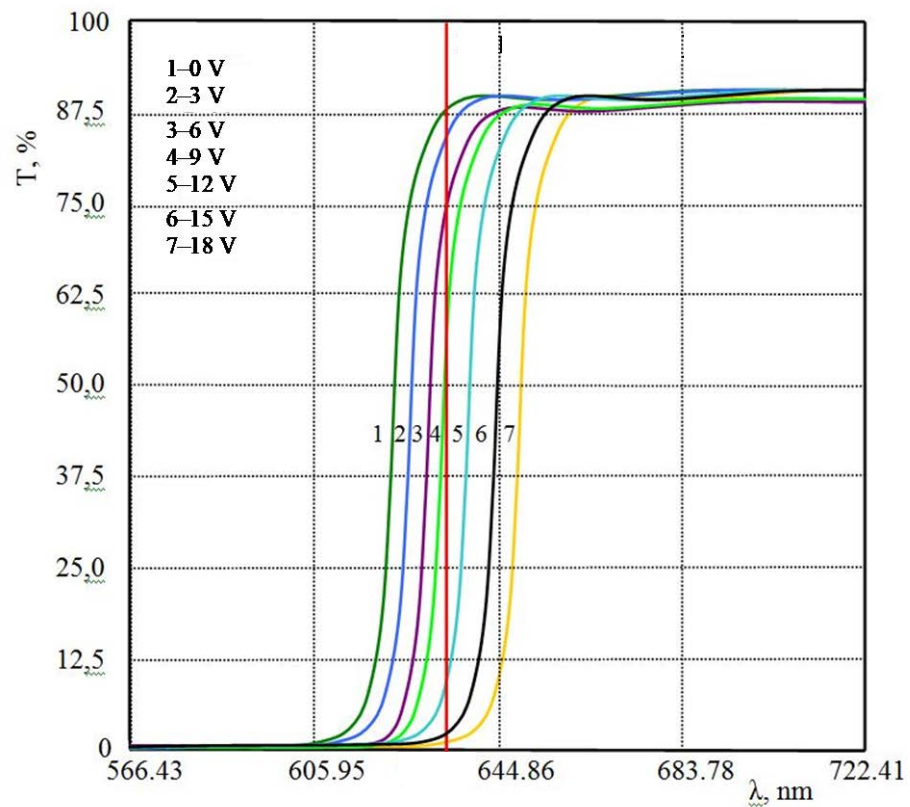


Рис.2.12. Спектры пропускания GaSe при различных значениях приложенного к образцу напряжений.

Полученные нами экспериментальные результаты могут быть удовлетворительно объяснены на основе нагрева кристаллической решетки приложенным к образцу внешним электрическим полем. Оценки показывают, что образцы из GaSe с удельным сопротивлением $\sim 10^3$ Ом·см под действием электрического поля ~ 20 В выделяют джоулевскую энергию $\sim 1,9$ Вт/см². Эта величина является достаточной для нагрева образца $\sim 55 - 60$ °С. С другой стороны, известно, что для большинства широкозонных полупроводников, таких как GaSe, уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом температуры определяется формулой [134]:

$$E_g(T) = 2020 \text{ meV} - \frac{0.58 T^2}{T + 226 \text{ K}} \frac{\text{meV}}{\text{K}}. \quad (2.6.3)$$

Действительно, оценки, основанные на формуле (2.6.3), показывают, что нагрев кристалла GaSe лазерным излучением до 50 – 60 °С может привести к смещению края поглощения в длинноволновую область ~ 50 мэВ. Таким образом, наши экспериментальные результаты подтверждают наличие эффекта тепловой нелинейности в кристаллах GaSe под действием лазерного излучения.

Более детальное исследование нелинейных параметров GaSe проводилось с использованием метода z-сканирования. На рисунке 2.6.5,а показана зависимость пропускания, как функция положения образца относительно фокуса линзы (z-сканирование с открытой апертурой). Как видно из рисунка, эта зависимость симметрична относительно фокуса линзы (z=0 мм), в котором наблюдается минимум пропускания. T_V -пропускание образца при малой интенсивности падающего излучения (в отсутствие нелинейных эффектов), T_P -пропускание образца при большой интенсивности падающего излучения. Характерная форма функции передачи для z -сканирования с закрытой апертурой показана на рисунке 2.6.5,б. В случае, когда образец с положительным нелинейным показателем преломления находится далеко от фокуса линзы, интенсивность излучения, проходящего через образец мала и поскольку толщина образца невелика, пропускание незначительно изменяется с движением, Как только образец приближается к фокусу, интенсивность в пучке становится достаточной для самофокусировки в образце.

Расположение пика и впадины коэффициента пропускания в эксперименте z-сканирования позволяет определить знак нелинейности. Величина изменения индекса может быть получена путем анализа коэффициента пропускания z-сканирования. Величина нелинейного изменения индекса $\Delta n(\omega)$ (значение на оси в фокусе, $z = 0$) приводит к изменению фазы:

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi / \lambda)\Delta n(\omega)L_{eff}, \quad (2.6.4)$$

где $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha l)) / \alpha$ – эффективная длина образца, λ - длина волны лазера.

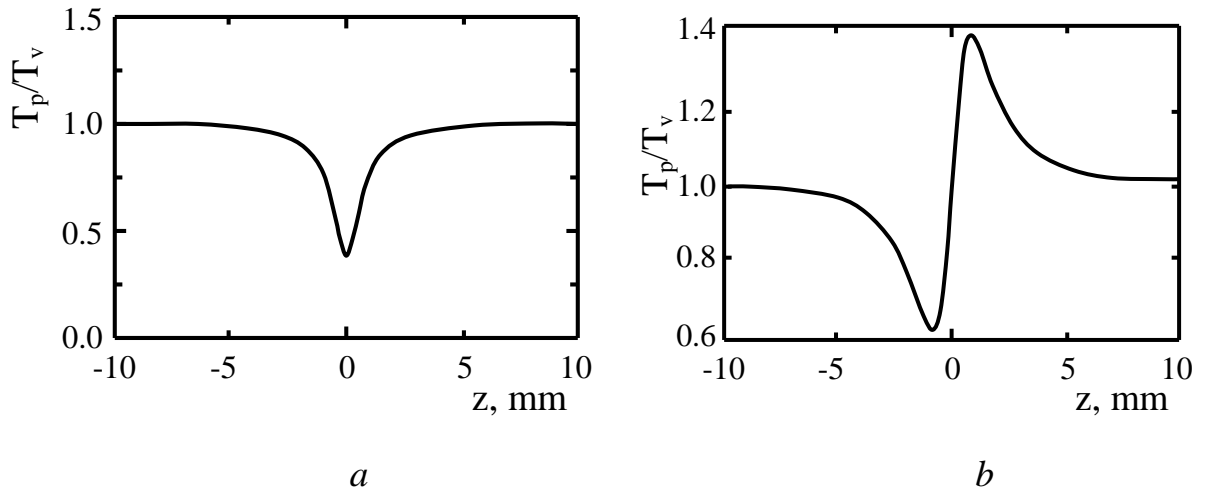


Рис.2.6.5. Пропускание, как функция положения образца относительно фокуса линзы: (а) z-сканирования с открытой апертурой, (б) z-сканирования с закрытой апертурой.

Изменение фазы и, следовательно, изменение показателя преломления получаются из измеряемой величины ΔT_{PV} , которая определяется как разница между коэффициентами пропускания на пике и в долине, $\Delta T_{PV} = T_P - T_V$. Так как $\Delta T_{PV} \approx 0.45(\Delta\Phi)$, нелинейный показатель преломления $\Delta n(\omega)$ можно представить в следующей форме:

$$\Delta n(\omega) = \frac{\Delta T_{PV} \cdot \lambda \cdot \alpha}{0.405 \cdot 2\pi(1 - \exp(-\alpha l))}, \quad (2.6.5)$$

где $\lambda=620$ нм – длина волны лазерного излучения, $\alpha \approx 10^3$ см⁻¹ – коэффициент поглощения GaSe у края полосы поглощения, $l=100$ мкм – толщина использованных образцов.

Оценки показывают, что в случае возбуждения кристаллов GaSe лазерным излучением с максимальной мощностью $W \sim 10$ МВт/см², изменение нелинейного показателя преломления равно $\Delta n(\omega) \approx 0,12$. При малых интенсивностях возбуждения $W \sim 0,5$ МВт /см², изменение нелинейного показателя преломления составляет всего $\Delta n(\omega) \approx 0,069$. Таким образом, индуцированное лазером изме-

нение отрицательного показателя преломления приводит к оптической нелинейности с дефокусировкой, положительное изменение отрицательного показателя преломления на стороне низкой энергии, соответствует оптической нелинейности с самофокусировкой. Причина такой терминологии заключается в том, что полупроводниковая среда ведет себя как собирающая и рассеивающая линза. Об эффекте тепловой нелинейности, наблюдаемой в кристаллах GaSe под воздействием лазерного излучения, свидетельствует также значительный сдвиг края полосы поглощения, обнаруженный нами в длинноволновой области спектра под воздействием внешнего электрического поля. Расчет показывает, что приложение к образцу непрерывного напряжения ~ 20 В приводит к нагреву вещества $\sim 55-60$ °С. Измерения z-сканирования показали, что кристаллы GaSe демонстрируют сильное нелинейное поглощение и нелинейную рефракцию под действием лазерного излучения [135]. При мощности лазера $W \sim 10$ МВт/см² изменение показателя преломления составляет $\Delta n(\omega) \approx 0,12$. Все эти результаты показывают, что кристаллы GaSe являются подходящим материалом для применения в оптических устройствах.

2.7. Люминесценция и фотопроводимость в гетероструктурах GaSe/InSe при лазерном возбуждении

Кристаллы GaSe и InSe были выращены методом Бриджмена. Так как эти кристаллы имеют слоистую структуру, то удалось получить очень тонкие монокристаллические пластинки путем отщепления их от толстых образцов. При этом сразу получались зеркальные оптические поверхности, не требующие специальной полировки. Толщина исследуемых образцов была от долей микрона до 2-4 микрон. Гетероструктура GaSe/InSe получалась путем дискретного испарения в вакууме кристаллов GaSe на подложку из InSe. Размеры кристаллических подложек составляли $10 \times 6 \times 0,5$ мм³.

На рисунке 2.7.1,а,б, представлены спектры фотолюминесценции GaSe и InSe, возбуждаемые лазерным светом с энергией $\hbar\omega = 2,34$ эВ. По-нашему мнению максимум излучения соответствующий длине волны $\lambda = 606$ нм, связан с

излучательной рекомбинацией свободных экситонов в GaSe [136, 137]. Об этом свидетельствует наличие узкой полосы излучение с полушириной около 2,5 нм и расположение этой линии излучения от края полосы поглощения на 0,02 эВ в сторону низких энергий, что соответствует энергии связи свободных экситонов в GaSe. Наблюдение интенсивного излучения с максимумом $\lambda = 1083$ нм в инфракрасной области спектра, по-видимому, обусловлено аннигиляцией свободных экситонов в InSe, с энергией связи ~ 25 мэВ.

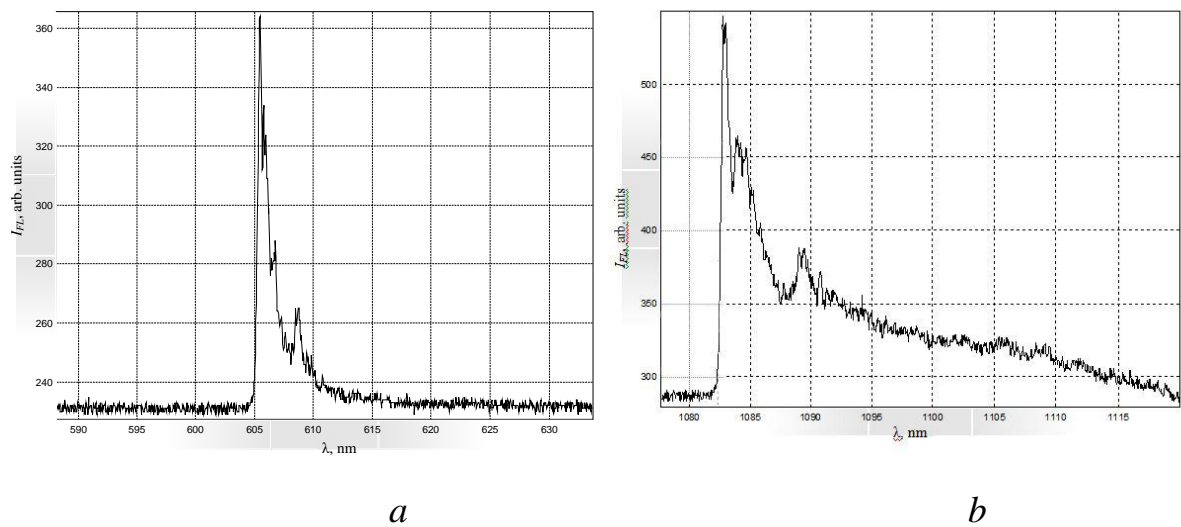


Рис.2.7.1. Спектры фотолюминесценции GaSe (a) и InSe (b), возбуждаемой фотонами с энергией $\hbar\omega = 2,34$ эВ лазерного света

Представляет особый интерес исследование спектров фотолюминесценции гетероперехода p-GaSe/n-InSe при возбуждении 1-ой и 2-ой гармоникой импульсами Nd:YAG-лазера. Дело в том, что при возбуждении 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера, энергия лазерного излучения ($\hbar\omega = 1.17$ эВ) оказывается меньше, чем ширина запрещенной зоны наночастиц GaSe ($E_g = 2,07$ эВ). При освещении системы p-GaSe/n-InSe со стороны GaSe (широкозонное окно) при высоких интенсивностях возбуждения с энергией кванта $\hbar\omega < E_g$, может иметь место двухфотонное поглощение. Известно, что коэффициент однофотонного поглощения у края собственного поглощения GaSe $\alpha \sim 10^3$ см⁻¹, тогда как при двухфотонном поглощении $\alpha \sim 10^2$ см⁻¹ [138-140]. Поэтому из-за малости коэффициента двухфотонного поглощения, возможно создание значительной кон-

центрации электронно-дырочных пар в большом объеме исследуемого вещества. Исследование рекомбинационного излучения, возникающего при таком способе создания неравновесных носителей, представляет значительный интерес ввиду того, что люминесценция в этом случае идет из всего объема полупроводника и поверхностные явления не сказываются на наблюдаемых закономерностях. С другой стороны такой метод возбуждения адекватно отражает процессы излучательной рекомбинации, протекающие в объеме гетероперехода p-GaSe/n-InSe.

На рисунке 2.7.2 представлены спектры фотолюминесценции системы p-GaSe/n-InSe, возбуждаемые 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1060$ нм). Как видно из рисунка, спектр излучения охватывает довольно широкий диапазон длин волн 590 – 1100 нм. Сравнение линий излучения, связанных с GaSe ($\lambda = 606$ нм) и InSe ($\lambda = 1097$ нм), показывает, что интенсивности линии излучения GaSe на два порядка меньше интенсивности излучения InSe, что является прямым доказательством наличия двухфотонного поглощения в GaSe при высоких уровнях возбуждения.

На рисунке 2.7.3 представлены спектры фотолюминесценции системы p-GaSe/n-InSe, возбуждаемые 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 535$ нм). Как видно из рисунка, если не учитывать незначительный сдвиг спектра излучения, положение максимумов остается таким же, как в случае возбуждения 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера. Однако в этом случае из-за сильного поглощения в области GaSe, интенсивность излучения оказывается \sim в 4 раза больше по сравнению с излучением в области InSe. Таким образом, применяя методы возбуждения первой и второй гармоникой Nd:YAG-лазера, можно менять интенсивность излучения, принадлежащей разным компонентам гетероперехода p-GaSe/n-InSe. Проведенные эксперименты показывают, что кроме экситонных пиков излучения, в гетеропереходах p-GaSe/n-InSe, при возбуждении 1-ой гармоникой лазерного излучения не обнаружены излучения, связанные с дефектами, дислокациями или другими неоднородностями, обычно встречающимися в широкозонных полупроводниках.

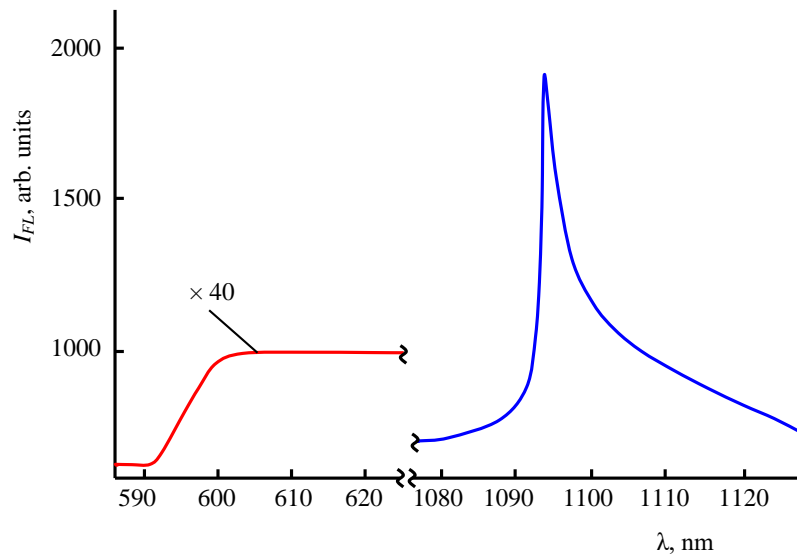


Рис. 2.7.2. Спектр фотолюминесценции гетероперехода p-GaSe/n-InSe возбуждаемой 1-ой гармоникой излучения Nd:YAG-лазера.

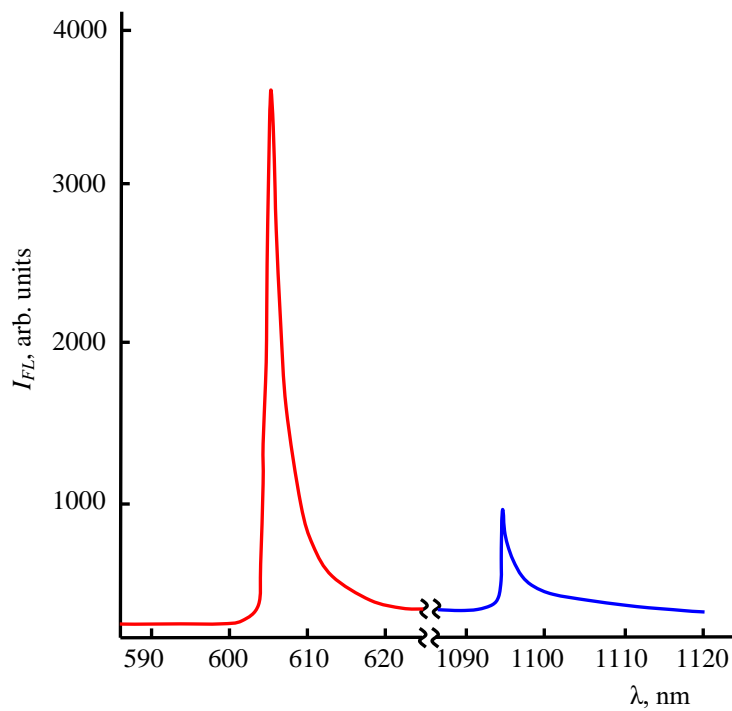
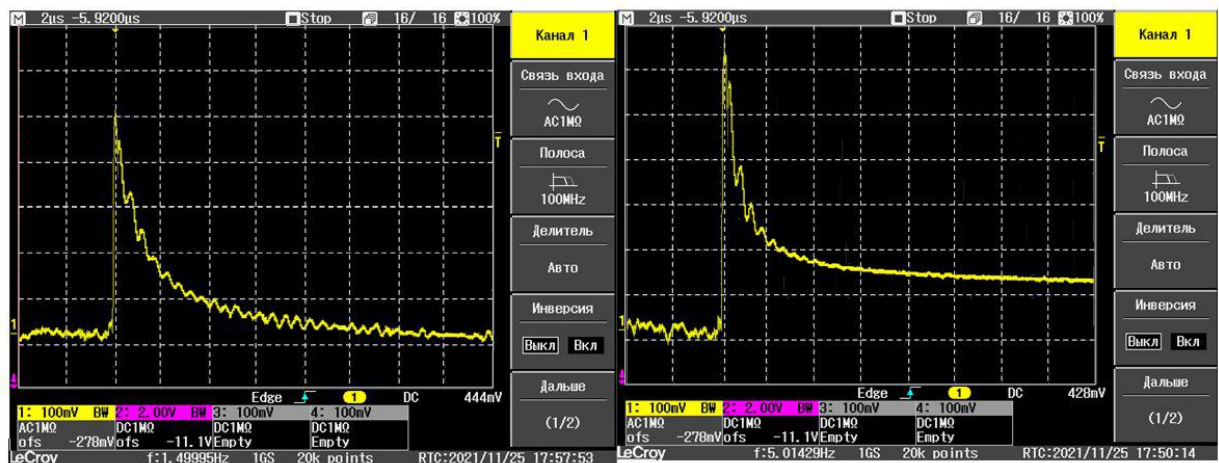


Рис. 2.7.3. Спектр фотолюминесценции гетероперехода p-GaSe/n-InSe возбуждаемой 2-ой гармоникой излучения Nd:YAG-лазера.

Характерными особенностями обладают кривые релаксации фототока системы p-GaSe/n-InSe при возбуждении 1-ой и 2-ой гармоникой лазера (рис. 2.7.4). При возбуждении второй гармоникой лазерного излучения время релак-

сацией составляет 1,5 мкс (рис. 2.7.4,*a*). Такой быстрый спад фототока, по-видимому, обусловлено наличием быстрого канала рекомбинации в GaSe [141]. Однако кривые релаксации фототока при возбуждении 1-ой гармоникой лазерного излучения значительно отличается от кривых, наблюдаемых при возбуждении 2-ой гармоникой лазерного излучения (рис. 2.7.4,*b*). В этом случае время релаксации намного (более 20 мкс) превышает величину при возбуждении излучением кванта с энергией 2.34 эВ. По-нашему мнению такое поведение в первую очередь обусловлено объемным возбуждением исследуемых систем. Во вторых, необходимо учесть, что в слоистых кристаллах типа GaSe наличие дефектов упаковки приводят к локализации электронных волновых функций в направлении перпендикулярном слоям [142, 143]. Эта локализация электронных волновых функции в GaSe скорее всего происходит на наивысшей вершине валентной зоны и наинижем дне зоны проводимости. Это обстоятельство приводит к тому, что неосновные носители, генерированные лазерным излучением должны преодолеть потенциальный барьер величиной $\sim (50-100)$ мэВ [144].



a

b

Рис.4. Кривые релаксации фототока в гетеропереходе p-GaSe/n-InSe, возбуждаемой 1-ой (кривая *a*) и 2-ой гармоникой (*b*) Nd:YAG-лазера.

2.8. Эффект заполнения зон в тонких пленках GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения

Как известно, при высоких уровнях оптического возбуждения в полупроводниках образуется огромное количество электронно-дырочных пар. Электроны и дырки, как фермионы подчиняются принципу Паули, на каждом энергетическом уровне зоны, который определяется волновым вектором k , может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Занятое состояние больше не доступно как конечное состояние в процессе оптического поглощения. Из-за принципа минимизации энергии носители в квазиравновесном состоянии занимают доступные состояния из нижней части зоны, так что энергетически самые низкие состояния заняты первыми. Это приводит к заполнению состояний вблизи дна зоны проводимости электронами, а в верхней части валентной зоны - дырками. Таким способом заполнение зон приводит к просветлению края полосы поглощения и его сдвиг в высокоэнергетическую область спектра. Схема процесса заполнения зон показана на рисунке 2.8.1.

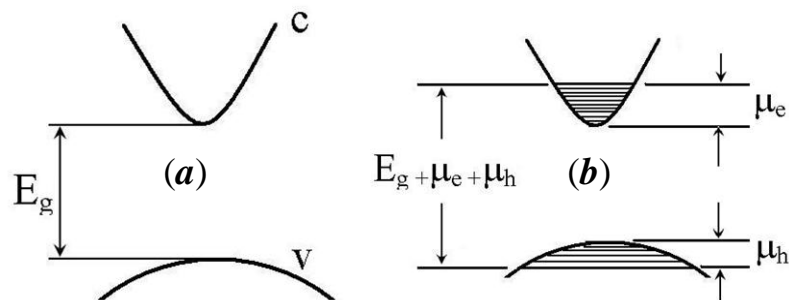


Рис.2.8.1. Схематическое изображение оптического поглощения из-за эффекта заполнения полосы в полупроводниковых кристаллах. (а) Зонная структура полупроводника в отсутствие электронно-дырочных пар. (б) Полосы, когда генерируется большая электронно-дырочная плотность, вызывающая заполнение полос вблизи их экстремумов.

Ранее эффект заполнения зон был экспериментально наблюден в спектре поглощения узкозонного полупроводника типа InSb [145]. Представляет определенный интерес обнаружение этого эффекта в широкозонных полупроводниках типа GaSe, где ширина запрещенной зоны около 2,0 эВ. В этом случае за-

полнение зон требует еще больше концентрации неравновесных носителей, т.е. мощность накачки должна быть больше, чем в узкозонных полупроводниках. Но с другой стороны наблюдение этого явления в таких кристаллах, как GaSe позволит создать на их основе полупроводниковый лазер.

Исследуемые кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера. Пленки GaSe были отслоены от объема методом механического скалывания. В результате этого процесса образовалось пленки с толщинами 30-100 мкм.

На рисунке 2.8.2 представлен спектр поглощения кристаллов GaSe при низком (кривая 1) и высоком (кривая 2) уровнях оптического возбуждения лазером на красителе. Как видно из рисунка, при высоких уровнях возбуждения происходит уменьшение поглощения вблизи запрещенной зоны и одновременно смещение края полосы поглощения в сторону высоких энергий ~ 40 мэВ [148].

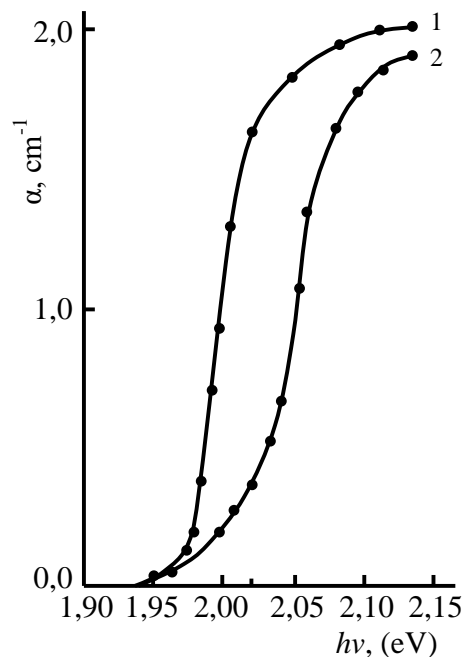


Рис. 2.8.2. Спектр поглощения кристаллов GaSe при низкой ($3,5 \text{ МВт/см}^2$, 1-я кривая) и высокой (12 МВт/см^2 , 2-я кривая) интенсивностях оптического возбуждения.

При возбуждении тонких пленок GaSe второй гармоникой YAG:Nd-лазера ($\hbar\omega=2,34\text{эВ}$) наряду с краевой люминесценцией появляется новая линия

излучения в области коротких длин волн (рис.2.8.3). Как видно из рисунка, при низких уровнях возбуждения ($\sim 0,1$ МВт/см²) в спектре присутствует полоса излучения с максимумом 623 нм (рис. 2.8.3, а). При увеличении мощности накачки ($\sim 3,5$ МВт/см²) в коротковолновой области спектра появляется новая линия излучения с максимумом 613 нм, на 10 мэВ ниже исходной линии излучения (рис. 2.8.3,б)

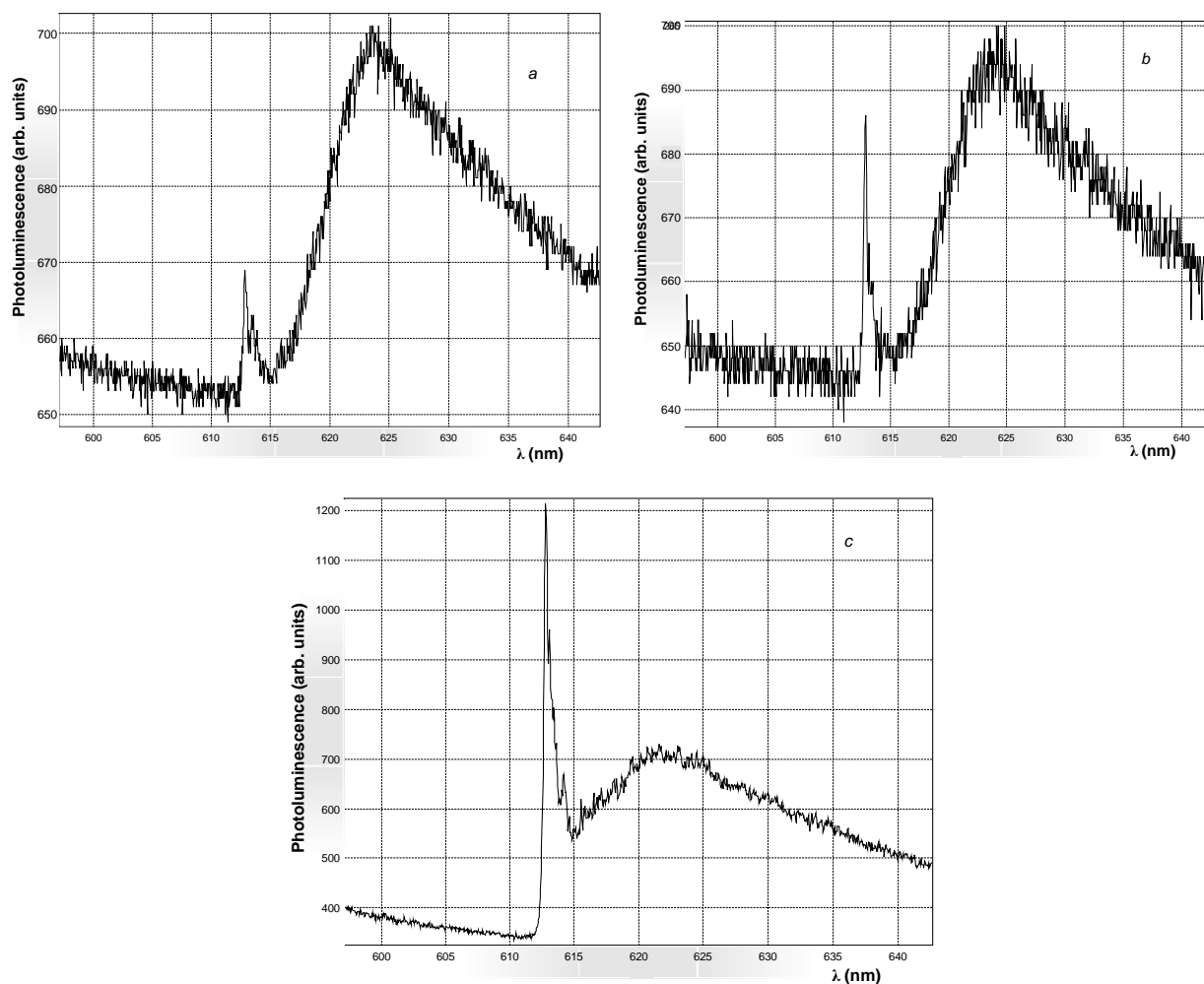


Рис. 2.8.3. Спектры люминесценции тонких пленок GaSe второй гармоникой YAG:Nd-лазера при различных уровнях оптического возбуждения I (МВт/см²):
а – 1,2; б – 4,5; в – 9,4.

При очень высоких уровнях возбуждения ($\sim 8,5$ МВт/см²) в спектре излучения доминирует только коротковолновая полоса излучения (рис. 2.8.3, в). Следует отметить довольно узкую полосу коротковолновой линии (~ 15 Å) по

сравнению с полосой излучения с максимумом при 623 нм.

По нашему мнению, длинноволновые линии излучения, наблюдаемые в спектрах люминесценции тонких пленок GaSe обусловлены оптическими переходами, связанными с краем фундаментального поглощения, с энергиями 1,98 эВ. Неравновесные носители, генерируемые 2-й гармоникой YAG:Nd-лазера ($\hbar\omega = 2,34$ эВ), быстро термолизуются на дно зоны проводимости, что вызывает излучение между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны.

Смещение края полосы поглощения в сторону высоких энергий, а также появление коротковолнового излучения в спектрах люминесценции тонких пленок GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения могут быть объяснены эффектом заполнения зон неравновесными носителями, генерируемыми лазерным излучением. Одновременное наличие состояния электрона и дырки с импульсом \mathbf{k} , определяется фактором заполнения зоны,

$$A(\varepsilon) = 1 - f_e(\varepsilon) - f_h(\varepsilon), \quad (2.8.1)$$

где f_e и f_h – функции Ферми для электронов и дырок, соответственно. Фактор заполнения зоны возникает из соображений, что для перехода из валентной зоны в зону проводимости ($v \rightarrow c$) состояние валентной зоны должно быть заполнено электроном ($\sim f_v$), а состояние зоны проводимости должно быть пустым ($\sim 1 - f_c$), поэтому скорость перехода пропорциональна произведению:

$$A_{v \rightarrow c} = f_v (1 - f_c). \quad (2.8.2)$$

Кроме того, чтобы получить чистую скорость перехода, нужно вычесть обратный процесс (то есть скорость перехода из зоны проводимости в валентную зону ($c \rightarrow v$), которая описывает рекомбинацию носителей).

$$A_{c \rightarrow v} = f_c (1 - f_v), \quad (2.8.3)$$

так как это приводит к уменьшению заполнения полосы. Вычитание уравнения (2.8.3) из (2.8.2) и с использованием $f_v=1-f_h$ дает уравнение (2.8.1).

Как известно, функции Ферми могут изменяться только от нуля до единицы, где ноль указывает на то, что состояние свободно, а единица указывает на то, что состояние занято. Для невозбужденного полупроводника (т. е. когда f_e и f_h равны нулю), A равно единице, и возможно оптическое поглощение на всех состояниях. Для высоких плотностей носителей f_e и f_h больше нуля, и существует энергия, для которой сумма обеих функций Ферми равна единице, что делает $A = 0$. Исчезновение коэффициента заполнения полосы указывает на то, что полупроводник прозрачен на этой частоте; оптическое поглощение “отбелено” до нуля. Для не слишком высоких плотностей заполнение полос приводит к постепенному обесцвечиванию поглощения вблизи запрещенной зоны и выглядит так, как будто начало поглощения сместилось в сторону более высоких энергий. На рисунке 2.8.2 показан эффект заполнения полосы в спектре поглощения GaSe. Опять же, кривая 1 построена для низкой плотности носителей, а кривая 2 — для более высокой плотности носителей. Выцветание края полосы поглощения, показанное на кривой 2, проявляется в виде кажущегося синего смещения края поглощения.

Появление при коротких уровнях возбуждения коротковолновых линий излучения в спектрах люминесценции тонких пленок GaSe можно объяснить эффектом заполнения полос. Действительно, для смещения краев полосы поглощения в зависимости от концентрации легколигированных неравновесных носителей к более низким уровням не требуется полного заполнения зон проводимости; достаточно, чтобы плотность возможных состояний при данном коэффициенте поглощения была достаточно велика. Концентрация неравновесных носителей, создаваемая лазером с интенсивностью фотонов $I=1,5 \times 10^{25}$ фотон/см²·с и длительностью $\Delta t = 3$ нс, равна $4,5 \times 10^{19}$ см⁻³. Как видно из этой оценки, такой большой концентрации неравновесных носителей достаточно, чтобы сместить край полосы поглощения в высокоэнергетическую область спектра. Таким образом, в результате заполнения уровней зоны проводимости

легколегированными носителями тока с концентрацией $\sim 10^{19}\text{см}^{-3}$ происходит фотолюминесценция с края заполненных уровней. Зная концентрацию неравновесных носителей, генерируемых лазерным излучением, можно определить высоту зон заполнения ΔE [146]:

$$\Delta n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_e \Delta E)^{3/2}. \quad (2.8.4)$$

Используя значения эффективной массы для GaSe ($m_h = 0,5m_0$) [147] и зная концентрацию неравновесных носителей ($\Delta n = 4,5 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$), по уравнению (2.8.4) можно определить ΔE . Полученные значения хорошо согласуются с наблюдаемой величиной смещения (~ 40 мэВ) эмиссионной линии GaSe (см. рис. 2.8.2).

При высоких уровнях оптического возбуждения в спектрах люминесценции исследованных образцов обнаружено свечение, превышающее ширину запрещенной зоны на величину 20–40 мэВ. Концентрация неравновесных носителей, создаваемых лазерным излучением, определяется $\Delta n = 4,5 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$. Оценки показывают, что для заполнения зоны проводимости InSe на 20 мэВ необходима концентрация неравновесных носителей $\sim 7,5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$, а в случае заполнения полосы GaSe на 40 мэВ требуется концентрация $\sim 1,2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$.

2.9. Тепловые нелинейности в моноселениде индия при лазерном возбуждении

В большинстве полупроводниковых кристаллах нагрев образца уменьшает ширину запрещенной зоны с соответствующим красным смещением относительно края полосы поглощения. В результате воздействия лазерного нагрева изменяются коэффициент поглощения и показатель преломления вещества. Обнаружение и исследование тепловой нелинейности в кристаллах GaSe и InSe представляет особый интерес. Ранее в этих кристаллах были обнаружены опти-

ческие нелинейности электронного происхождения, такие как генерация гармоник [149, 150], параметрическая генерация света [151, 152], электронно-дырочная плазма [153-157], вынужденное излучение [158-161], многофотонная в этих кристаллах наблюдалось поглощение [162, 163] и т. д.

Исследуемые нами кристаллы InSe выращивались методом Бриджмена. Образцы выкалывались из слитков толщиной (20-150) мкм параллельно оси с. Кристаллы InSe обладали n-типом проводимости и имели удельное сопротивление в диапазоне 10^3 - 10^6 Ом·см. Ширина запрещенных зон InSe составлял 1,25 эВ.

В эксперименте использовались два источника света. Непрерывный лазер второй гармоники Nd:YAG ($\lambda=532$ нм с частотой повторения 10 Гц, максимальной мощностью 12 МВт/см² и длительностью импульса 10 нс) использовался в качестве источника возбуждения, повышающего температуру образца. Вторым источником служила галогенная лампа для измерения пропускания образцов, возбуждаемых лазерным излучением. Спектры оптического поглощения исследовались аналогичным способом, применяемых ранее в предыдущих главах [166].

На рисунке 2.9.1 представлены спектры пропускания монокристаллов InSe при различных интенсивностях возбуждения. Как видно из рисунка с увеличением интенсивности возбуждения происходит уменьшение величины пропускания и спектры пропускания смещаются в сторону длинных волн.

Спектры поглощения InSe при двух интенсивностях возбуждения приведены на рисунке 2.9.2(a). Как видно из рисунка, при высоких уровнях возбуждения коэффициент поглощения уменьшается и вместе с началом поглощения также смещается в сторону низких энергий (красное смещение). Изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ можно получить прямым вычитанием кривых 1 и 2 на рисунке 2.9.2(a).

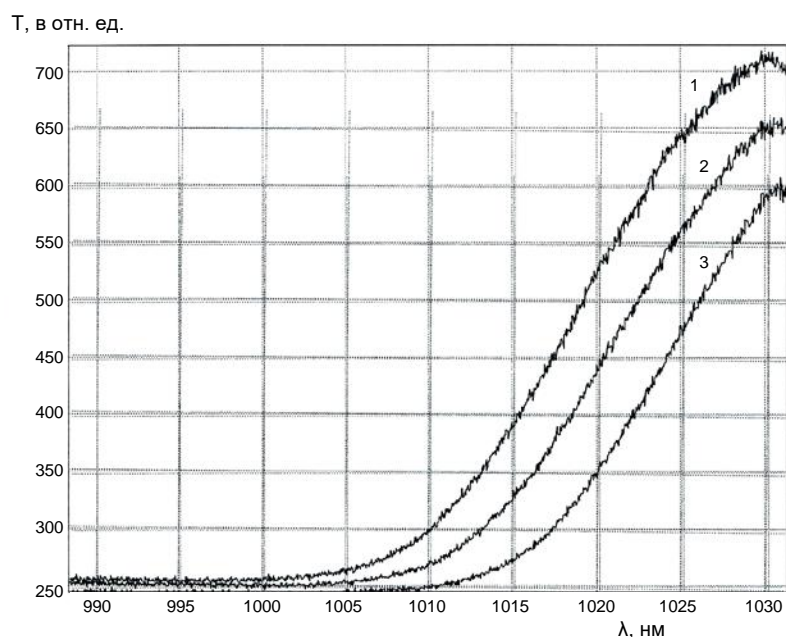


Рис.2.9.1. Зависимость коэффициента пропускания (а), оптической плотности (б) и спектров пропускания массивных монокристаллов InSe, от интенсивности излучения.

Результат представлен на рис.2.9.2(б). Видно, что максимальное изменение поглощения происходит вблизи ширины запрещенной зоны. Из соотношения Крамерса-Кронига [165] мы можем записать изменение показателя преломления при энергии фотона как:

$$\Delta n(\hbar\omega) = \frac{hc}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta\alpha(\hbar\omega')}{(\hbar\omega')^2 - (\hbar\omega)^2} d(\hbar\omega'). \quad (2.9.1)$$

Используя уравнение (2.9.1) для вычисления изменения индекса, связанного с изменением поглощения на рисунке 2.9.2 (б), мы получаем результат, представленный на рис. 2.9.2(с). Как видно из этого рисунка, изменение показателя преломления положительно ниже края зоны и отрицательно на стороне высоких энергий. Индуцированное лазером отрицательное изменение индекса называется оптической нелинейностью саморасфокусировки. Положительные на низкоэнергетической стороне соответствуют самофокусирующейся оптической нелинейности.

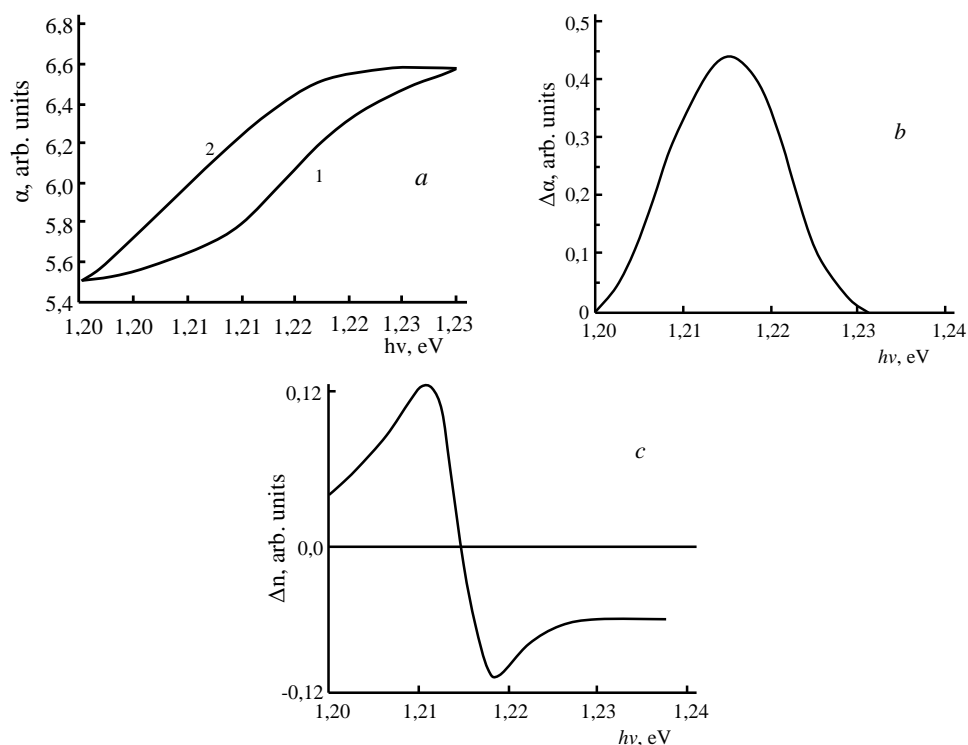


Рис. 2.9.2. Тепловая оптическая нелинейность в InSe. (а) спектры поглощения при низких ($0,5 \text{ MVt/cm}^2$, curve 1) и высоких (10 MVt/cm^2 , кривая 2) интенсивностей лазерного излучения; (б) изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha$; (с) изменение показателя преломления $\Delta n(\omega)$, полученные на основе уравнение с учетом значений $\Delta\alpha$ из рисунка 2.9.2,б.

На наш взгляд, наблюдаемое нелинейное поглощение в InSe при лазерном возбуждении можно объяснить влиянием тепловой нелинейности. Действительно, при возбуждении полупроводников мощным лазерным излучением генерируются электронно-дырочные пары, концентрация которых может достигать $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Рекомбинация этих носителей в основном происходит по двум каналам, излучательному или безызлучательному. В полупроводниках с обычными значениями ширины запрещенной зоны (1-2 эВ) интенсивность излучательной рекомбинации была пренебрежимо мала [164]. При излучательной рекомбинации происходит излучение фотонов, энергия которых соответствует зонно-зонным, экситонным или примесным переходам. В случае безызлучательной рекомбинации электронно-дырочные пары, генерируемые лазерным

излучением, передают свою энергию кристаллу за счет испускания фононов, что соответствует нагреву решетки. В эксперименте в подавляющем большинстве случаев наблюдается безызлучательная рекомбинация. В большинстве полупроводниковых кристаллов нагрев образца уменьшает ширину запрещенной зоны с соответствующим красным смещением относительно края полосы поглощения. В результате воздействия лазерного нагрева изменяются коэффициент поглощения и показатель преломления вещества.

Уменьшение ширины запрещенной зоны InSe с температурой можно описать следующим эмпирическим соотношением [165]:

$$E_g(T) = 1250\text{meV} - \frac{0.58T^2}{T + 226\text{K}} \frac{\text{meV}}{\text{K}}. \quad (2.9.2)$$

Действительно, оценки по формуле (2.20) показывают, что нагрев кристалла InSe лазерным излучением до 50-60⁰ С может привести к смещению края поглощения в длинноволновую область ~ 10 нмВ.

Таким образом, представленные экспериментальные результаты показывают, что можно использовать простой метод для обнаружения и исследования тепловой нелинейности оптических параметров кристаллов GaSe при лазерном возбуждении. Тепловая нелинейность имеет большое время отклика, определяемое временем, необходимым для охлаждения кристалла. Этот медленный отклик помогает отличить термически индуцированные нелинейности от оптических нелинейностей электронного происхождения. Таким образом, представленные экспериментальные результаты показывают, что можно использовать простой метод для обнаружения и исследования тепловой нелинейности оптических параметров кристаллов InSe при лазерном возбуждении. Тепловая нелинейность имеет большое время отклика, определяемое временем, необходимым для охлаждения кристалла. Этот медленный отклик помогает отличить термически индуцированные нелинейности от оптических нелинейностей электронного происхождения.

2.10. Особенности люминесценции и фотопроводимости слоистых кристаллов $Cu_3In_5S_9$ под действием лазерного излучения

Полупроводниковое соединение $Cu_3In_5S_9$ кристаллизуется в пространственной группе $D_{6h}^1 (P6/mmm)$. Монокристаллы этого соединения легко скалываются по плоскостям спайности перпендикулярно оптической оси – с, образуя тонкие плоскопараллельные кристаллы [167]. В плоскости слоя химические связи являются ковалентными, а межплоскостные связи - слабые и по прочности приближаются к Ван-дер-ваальсовым. Существование слабой связи между слоями и отсутствие оборванных связей практически исключают возможность образования поверхностных уровней, концентрация которых оказывается на два порядка меньше, чем в обычных полупроводниках, что делает возможным простым скалыванием слоев изготовление оптически однородных образцов толщиной до ~ 1 мкм с естественной зеркальной поверхностью. Благодаря сравнительно малому коэффициенту поглощения ($\alpha \sim 10^3$ см⁻¹) возможно глубокое проникновение падающего излучения в образец, которое позволяет создать значительные концентрации электронно-дырочных пар в объеме кристалла. Образцы $Cu_3In_5S_9$ обладают высокой фоточувствительностью в области 1÷3 эВ [168]. На их основе методом химического осаждения (chemical spray deposition) изготавливаются солнечные элементы с высоким коэффициентом преобразования [169]. В кристаллах $Cu_3In_5S_9$ наблюдается низкотемпературная фотолюминесценция связанная с донорно-акцепторными переходами и термостимулированная проводимость [170].

Особый интерес представляет исследование фотопроводимости и люминесценции кристаллов $Cu_3In_5S_9$ при высоких уровнях оптического возбуждения. Использование лазеров позволяет осуществить исследование ряда совершенно новых аспектов поведения неравновесных носителей тока в полупроводниковых кристаллах. В частности, за счет большой мощности современных лазеров удастся создавать исключительно высокие плотности неравновесных

носителей заряда. Высокая концентрация электронно-дырочных пар, генерированных лазерным излучением, оказывает сильное влияние на генерационно-рекомбинационные процессы. Исследование неравновесных явлений в совершенных кристаллах при столь высоких концентрациях неравновесных носителей – совершенно новая область физики полупроводников.

Монокристаллы $Cu_3In_5S_9$ были выращены методом Бриджмена. Из полученного монокристаллического блока вырезались образцы в форме параллелепипеда размерами 5x4x2 мм. Кристаллы легко скалывались на плоскопараллельные пластинки с зеркально гладкими поверхностями, ориентированными перпендикулярно кристаллической оси – с. Ширина запрещенной зоны кристаллов $Cu_3In_5S_9$, определенная из спектра поглощения оказалась равной $E_g \approx 1.62$ эВ. Кристаллы $Cu_3In_5S_9$ обладали n-типом проводимости, с удельным сопротивлением $\rho = 4.1 \cdot 10^4$ Ом·см. В качестве омического контакта был использован *In*, напыленный на поверхность образца в вакууме.

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер (LQ529B) со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532, 355 нм. Длительность лазерного импульса составляла $\Delta t = 1 \cdot 10^{-8}$ сек, максимальная энергия излучения ~ 135 мДж. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Спектры фотолюминесценции тонких пленок $Cu_3In_5S_9$ исследовались с помощью автоматизированного монохроматора с двойной дисперсией M833, с компьютерным управлением и детектором излучения, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350 – 2000 нм.

Регистрация импульсов фотопроводимости производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (LeCroy WaveJet 354-A) одиночные наносекундные импульсы. Экспериментально исследовались люкс-амперные характеристики фотопроводимости и кривые релаксации неравновесных носителей тока, генерированных лазерным излучением. Методика эксперимента аналогична, представленной в работе [171].

На рисунке 2.10.1 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $Cu_3In_5S_9$ при различных интенсивностях излучения. Возбуждение кристаллов осуществлялось 2-ой гармоникой Nd:YAG лазера ($h\nu = 2.34$ эВ). Как видно из рисунка спектры фотолюминесценции при $T=300$ К, охватывают область длин волн в интервале 700-950 нм.

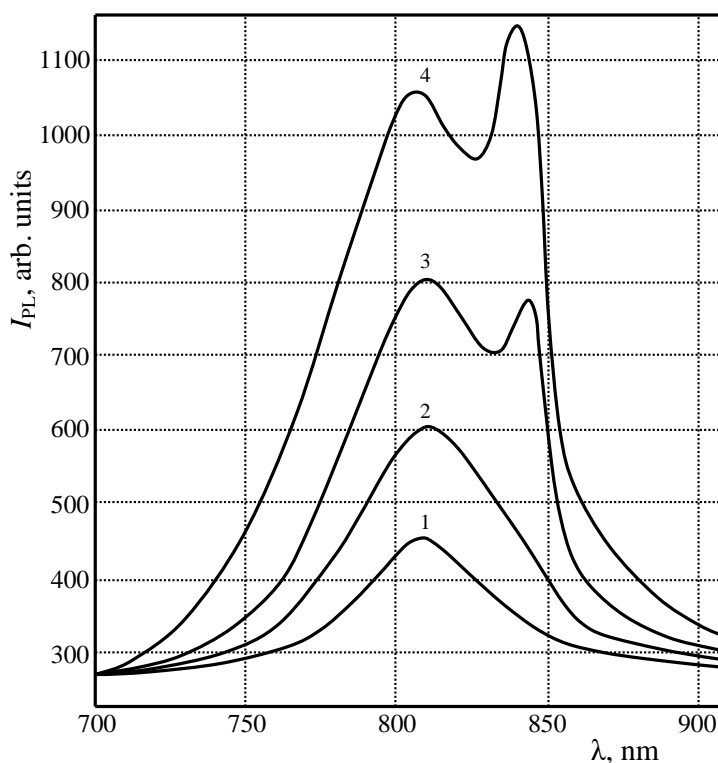


Рис.2.10.1. Спектры фотолюминесценции кристаллов $Cu_3In_5S_9$ при различных интенсивностях возбуждения I ($\text{кВт}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$): 1- $5 \cdot 10^{23}$, 2- $3 \cdot 10^{24}$, 3- $5 \cdot 10^{25}$, 4- $2 \cdot 10^{26}$.

При низких уровнях возбуждения ($\sim 5 \cdot 10^{23}$ $\text{кВт}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) в спектре присутствует только одна (коротковолновая) широкая полоса излучения с максимумом 809 нм (кривая 1). С увеличением интенсивности возбуждения, интенсивность этой полосы растет (кривая 2). При высоких интенсивностях возбуждения ($\sim 3 \cdot 10^{24}$ $\text{кВт}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) в длинноволновой области спектра, появляется новая полоса излучения с максимумом 841 нм (кривая 3). Дальнейшее увеличение интенсивности ($\sim 5 \cdot 10^{25}$ $\text{кВт}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) приводит к тому, что новая полоса излучения по амплитуде превалирует над коротковолновым излучением (кривая 4).

По-нашему мнению наблюдаемые полосы люминесценции могут быть обусловлены наличием в запрещенной зоне кристаллов $Cu_3In_5S_9$, уровнем собственных дефектов, созданных анионными и катионными вакансиями в кристаллической решетке. Согласно [172], в запрещенной зоне кристаллов $Cu_3In_5S_9$ имеется неглубокий донорный уровень с энергией активации 16 мэВ и глубокий акцепторный уровень с энергией активации 120 мэВ (рис. 2.10.2).

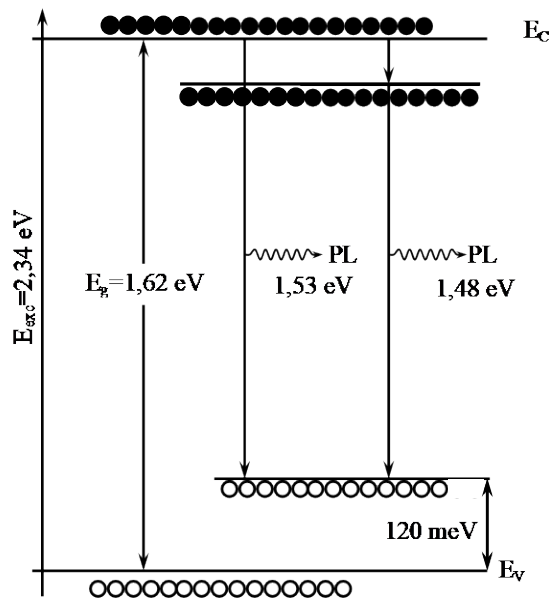


Рис. 2.10.2. Энергетическая диаграмма кристаллов $Cu_3In_5S_9$ с указанием излучательных переходов с участием примесных уровней.

При наличии в запрещенной зоне донорных и акцептерных уровней, излучательные переходы при лазерном возбуждении могут возникать за счет зона – акцепторного перехода и за счет непосредственного взаимодействия между донорно-акцептерными уровнями. Отметим, что межпримесное взаимодействие было ранее наблюдаено и изучено в широком классе полупроводников, таких как кремний, GaAs, GaP, ZnS, CdS, CdTe и др. [173, 174].

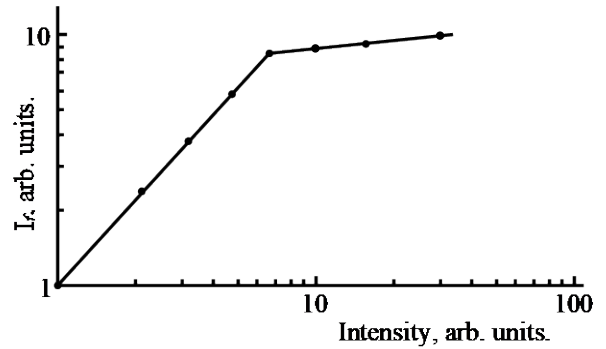
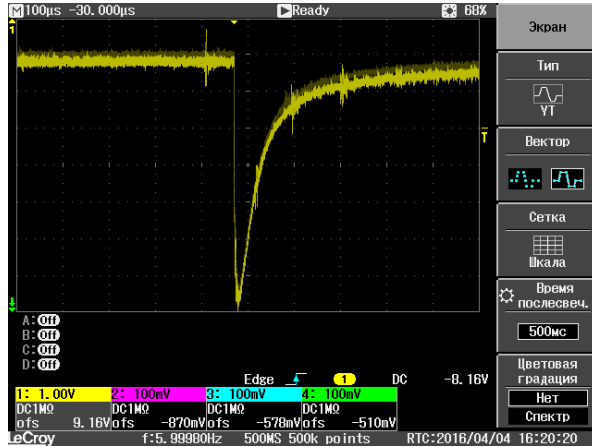
Концентрацию неравновесных носителей, генерированных лазерным излучением можно определить по формуле [175]:

$$\Delta n = \alpha I_0 \Delta t, \quad (2.10.1)$$

где α - коэффициент фундаментального поглощения кристалла, I_0 , Δt – интенсивность и длительность лазерного излучения, соответственно. Приведенные нами оценки показывают, что плотность неравновесных носителей, создаваемых лазером с интенсивностью $I_0=5 \cdot 10^{23}$ кВт/см²·с и длительностью $\Delta t=3 \cdot 10^{-9}$ с, при коэффициенте поглощения в $Cu_3In_5S_9$ $\alpha \approx 1 \cdot 10^3$ см⁻³, равна $\Delta n=1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. При такой большой концентрации неравновесных носителей, становится наиболее вероятным рекомбинация электронов зоны проводимости с акцепторным центром. Электроны, созданные наносекундным лазерным импульсом, помимо заполнения донорного уровня, с большой вероятностью могут рекомбинировать с дырками акцепторного уровня. Действительно, как видно из рисунка 2.20, расстояние от зоны проводимости до акцепторного центра составляет 1.53 эВ, что соответствует наблюдаемому излучению с максимумом 809 нм. Появление при высоких интенсивностях возбуждения более длинноволнового излучения с максимумом 841 нм, мы связываем с излучательным переходом между донорно-акцепторным уровнем. Действительно, при высоких уровнях оптического возбуждения, наряду с переходом электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень, становятся наиболее вероятными также и переходы между донорным и акцепторным уровнями. В результате этого, в процессах рекомбинации с участием межпримесных излучательных переходов, электрон, локализованный на донорном уровне, рекомбинирует с дыркой на акцепторном уровне. Действительно, энергетический зазор между донорно-акцепторным уровнем совпадает с энергией соответствующей максимуму излучения 841 нм (см. рис.2.10.2).

В пользу наличия двух центров рекомбинации при лазерном возбуждении, зона проводимости – акцепторный уровень и донорно-акцепторный уровень, также свидетельствуют измерения, проводимые нами по фотопроводимости кристаллов $Cu_3In_5S_9$. На рисунке 2.10.3,а представлена типичная осцилло-

грамма кинетики фотопроводимости кристаллов $Cu_3In_5S_9$. Как видно из рисунка, в осциллограмме наблюдается два участка: быстрая и медленная составляющие, причем амплитуда быстрой составляющей намного больше медленной.



а

б

Рис.2.10.3. (а) Осциллограмма фотопроводимости кристаллов $Cu_3In_5S_9$; (б) Люкс-амперная характеристика фотопроводимости.

По-нашему мнению, такое соотношение связано с эффективностью люминесценции каждого канала рекомбинации. При наличии двух каналов рекомбинации с соответствующими временами релаксации τ_1 и τ_2 , эффективное время рекомбинации определяется из равенства [176]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф.}}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}. \quad (2.10.2)$$

При наносекундном лазерном возбуждении неравновесные электроны, генерированные лазерным светом в зону проводимости, могут непосредственно рекомбинируя с дырками акцепторных центров, давать излучение с малым временем рекомбинации τ_1 (быстрый компонент в осциллограмме). Так как, глубина залегания донорных центров небольшая ~ 16 мэВ, то этот центр при комнатной температуре является ионизованным, за счет теплового обмена с зоной

проводимости. Напомним, что тепловая энергия при $T=300$ К равна $kT \sim 26$ мэВ. По мере заполнения донорного уровня электронами из зоны проводимости, имеют место излучательные переходы между донором и акцептором, что соответствует каналу рекомбинации с временем релаксации τ_2 . На рисунке 2.10.3,б представлена люкс-амперная характеристика фотопроводимости кристаллов $Cu_3In_5S_9$ [177]. Как видно из рисунка, это зависимость имеет линейный характер с последующим насыщением. Такая зависимость, как известно, присуща монополярной фотопроводимости, обусловленной наличием примесных центров в запрещенной зоне кристаллов $Cu_3In_5S_9$ [175]. Оценки показывают что, концентрация неравновесных носителей, генерированных в кристаллах $Cu_3In_5S_9$, составляет порядка $\sim 1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Такая высокая концентрация электронно-дырочных пар, генерированных лазерным излучением, оказывает сильное влияние на люминесценцию и фотопроводимость кристаллов $Cu_3In_5S_9$.

2.11. Особенности динамики спектра фотолюминесценции кристалла $Cu_3In_5S_9$ при изменении интенсивности лазерного возбуждения

В квазибинарной системе $Cu_2S-In_2S_3$ образуется ряд тройных соединений ($CuInS_2$, $CuIn_5S_{11}$, $CuIn_5S_8$, $Cu_3In_5S_9$), которые представляют большой практический интерес в области фотоники и в качестве материала для устройств, предназначенных для фотоэлектрохимического расщепления молекулы воды [178-183]. Среди указанных соединений $Cu_3In_5S_9$ особо выделяется по некоторым термодинамическим параметрам, т. к. оно конгруэнтно плавится при 1083 °С и до плавления соединение обладает одним фазовым состоянием. Кристаллическая структура $Cu_3In_5S_9$ имеет слоистую структуру, которая сильно отличается от структуры других вышеуказанных соединений. Пространственная группа кристаллической структуры кристалла $Cu_3In_5S_9$ относится к группе D_{6h}^1 ($R6/mmm$).

Исследование свойств и технология получения 2D-кристаллов стимули-

ровали повышенный интерес исследователей к кристаллам со слоистой структурой. Слабая связь Ван-дер-Ваальсовского характера между слоями и малая концентрация поверхностных состояний на свободной поверхности слоев, позволяют простыми способами получить нанослои слоистых кристаллов и сохранить их в стабильном состоянии за время исследований. Эти кристаллы можно раскалывать механическим способом на нанослои с зеркальной поверхностью. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ как аналог структуры $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ [184], обладает 11,4 % анионной вакансии кристаллической решетки и безусловно относится к группе дефектных кристаллов. Монокристаллические слитки соединения $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ легко скалываются механическим способом на пластинки, обладающие зеркальной поверхностью, перпендикулярными в направлении кристаллической оси \bar{c} . Слоистость структуры $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ позволяют получить пластинки зеркально гладкой поверхностью с низкой концентрацией поверхностных состояний ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$). Такая поверхность является очень востребованной для получения многослойных гетероструктур и наночастиц методом химического осаждения на подложку. Кристаллы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ обладают высокой фоточувствительностью и сильно люминесцирующим свойством, так же как и кристаллы дефектного соединения CuIn_5S_8 [185].

В работе [186] исследованы спектры фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при температурах 4,2-80 К. Спектры охватывают интервал энергии электромагнитных волн 1,2-1,6 эВ и состоят из одного пологого пика. Максимум пика спектра при 4,2 находится при 1,62 эВ и это значение принимается за энергию ширины запрещенной зоны кристалла при данной температуре. Нами исследована фотолюминесценция кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при комнатной температуре под воздействием импульса излучения Nd:YAG лазера ($\lambda=532 \text{ нм}$) на естественно сформированную поверхность кристалла.

Кристаллы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ были выращены методом медленного охлаждения расплава в горизонтальном положении ампулы при постоянном градиенте температуры. Выращенные кристаллы обладали n-типом электропроводности, на их свободной поверхности образовались гексагональные фигуры, изображен-

ные на рисунке 2.11.1.

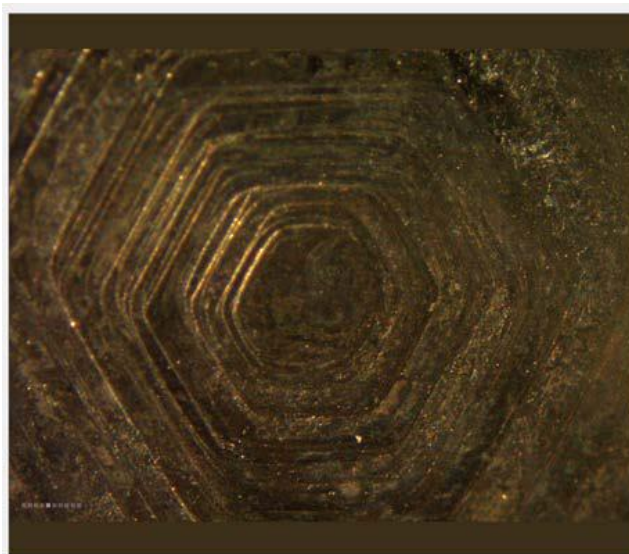


Рис. 2.11.1. Микроскопическое изображение естественной поверхности кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ (увеличение $\times 200$).

Спектры фотолюминесценции снимались под действием импульсного лазерного излучения. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер (LQ529B). Регистрация импульсов фототока и лазерного излучения производилась на экране запоминающего осциллографа (LeCroy – wave Jet 354A).

Спектры фотопроводимости образцов с размерами $0,6 \times 2 \times 6$ мм³, снимались в режимах постоянного или модулированного по интенсивности, при частоте 4,8 кГц, освещения. Электропроводность прямоугольных образцов, обеспеченных боковыми омическими контактами, измерялась, в режиме охлаждения кристалла от 100 К до 400 К, в темноте.

Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при 300 К, возбужденного второй гармоникой ($\lambda=532$ нм) излучения Nd:YAG лазера с интенсивностью $4 \cdot 10^{16}$ квант/см²·с изображен на рисунке 2.11.2. Как видно, на спектре проявлены многочисленные структуры. Примесная полоса излучения, проявлена около 993 нм в виде пологого пика. Максимум спектра основной полосы излучения находится при 1,53 эВ, что принимается за значения ширины запрещенной зо-

ны кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при комнатной температуре. Особое внимание привлекает структура при 758 нм (1,636 эВ), которая выражает гашение люминесценции в узкой полосе энергии (~ 118 мэВ).

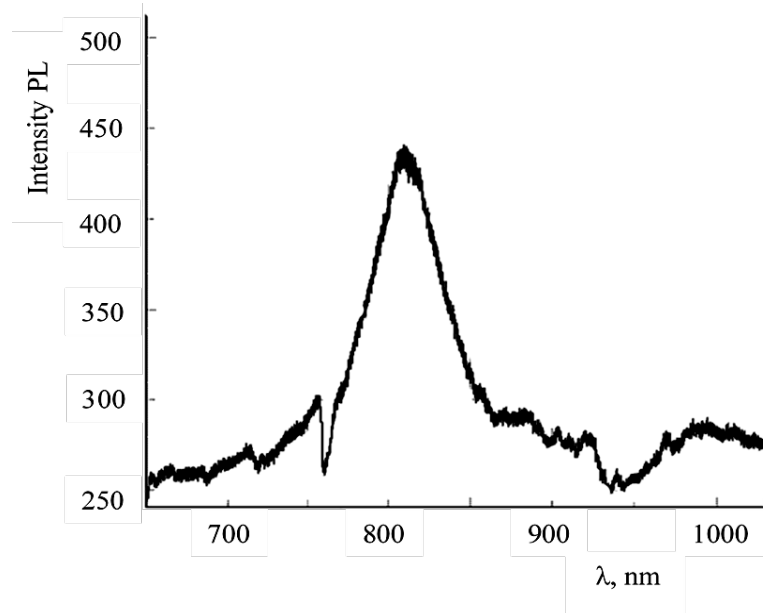


Рис.2.11.2. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при 300 К, возбужденного излучением Nd:YAG лазера с интенсивностью $4 \cdot 10^{16}$ квант/см².с.

По нашему мнению, под действием лазерного излучения в $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ образуются связанные экситоны триплетного характера с энергией 1,636 эВ. Диссоциация подобных экситонов происходит безызлучательно, а освобожденные электроны, излучая фононы в основное состояние в зоне проводимости или захватываются донорными уровнями, впоследствии которые как неравновесные носители заряда рекомбинируют. Обоснованием данного мнения служит работа [187], где показан спектр высокочастотной диэлектрической проницаемости (ϵ_2), на котором при 1,636 эВ ϵ_2 обладает высоким значением.

С увеличением интенсивности возбуждающего лазерного излучения многие структуры на спектре фотолюминесценции $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ исчезают (рис. 2.11.3). Полностью исчезают полоса излучения, выраженная пологим пиком около 993 нм и пички в интервале 850-930 нм. При интенсивностях возбуждающего ла-

зерного излучения $2 \cdot 10^{18}$ квант/см²·с (передний спектр) и $6 \cdot 10^{20}$ квант/см²·с (задний спектр) изменение интенсивности излучения кристалла происходит пропорционально во всем диапазоне энергии, а максимум спектра основной полосы излучения не смещается.

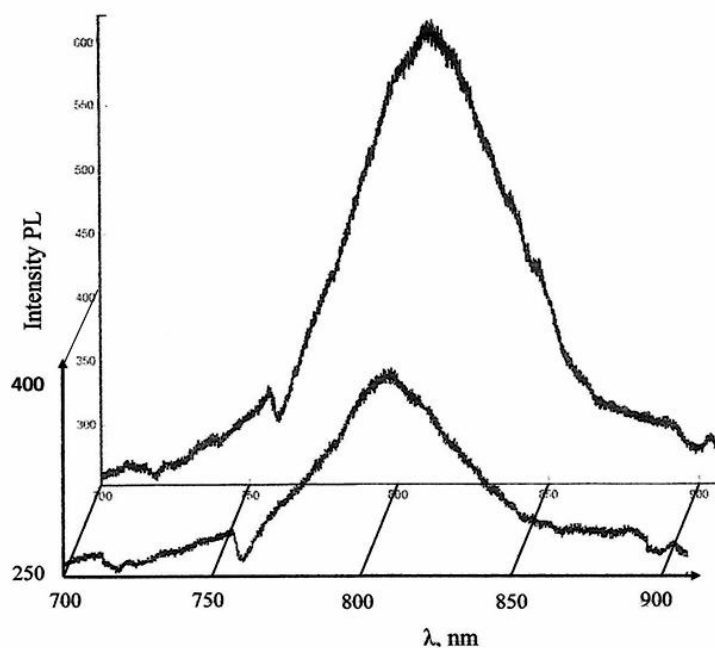


Рис. 2.11.3. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при 300 К, возбужденного излучением Nd:YAG лазера с интенсивностью $2 \cdot 10^{18}$ квант/см²·с (передний спектр) и $6 \cdot 10^{20}$ квант/см²·с (задний спектр).

При более высоких уровнях оптического возбуждения кристалла ($>10^{22}$ квант/см²·с) спектры фотолюминесценции $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ приобретает вид, представленный в работе [188].

Фотопроводимость кристаллов $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ исследована в стационарном режиме при постоянном освещении кристалла и при облучении импульсами второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) излучения Nd:YAG лазера с длительностью 12 наносекунд. Кинетика фототока при возбуждении образца импульсами излучения лазера изображена на рисунке 2.11.4.

Как видно, несмотря на прекращении возбуждающего импульса на кривой кинетики фототока наблюдается повышение уровня тока за некоторое время. Объяснить такое явление можно следующим образом. Как было отмечено,

кристаллы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ имеют 11,6 % анионной вакансии решетки и обладают *n*-типом проводимости. Анионные вакансии легколетучего компонента соединения создают донорные уровни, а катионные вакансии создают акцепторные уровни. Поэтому предполагаем, что кристаллы содержат донорно-акцепторные пары с высокой концентрацией.

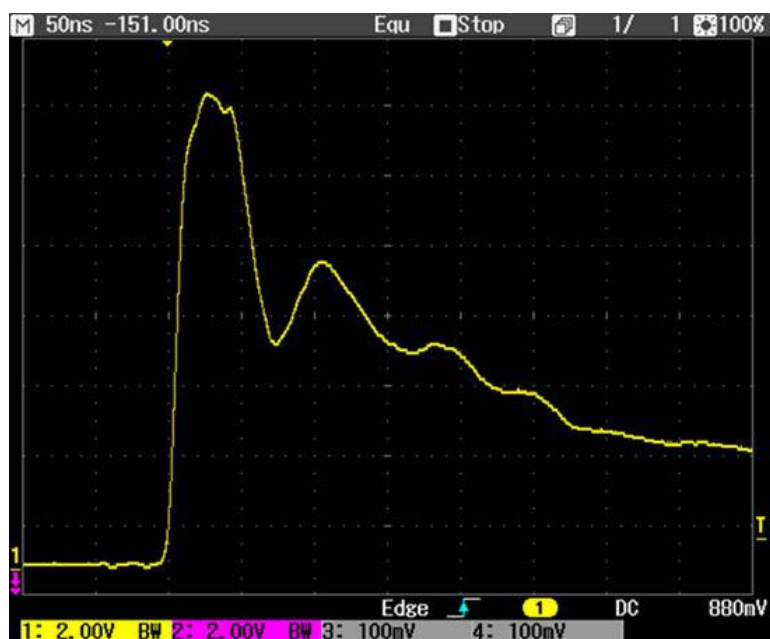


Рис. 2.11.4. Кинетика фототока в кристаллах $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при облучении импульсами второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) излучения Nd:YAG лазера с длительностью 12 наносекунд.

В таких случаях под воздействием лазерного излучения ионизованные акцепторные примеси нейтрализуются и после прекращения воздействия излучения нейтральные акцепторы принимают электроны из валентной зоны и способствуют увеличению концентрации дырок и следовательно, возрастанию тока в кристалле. Таким образом, уровень тока повышается до тех пор, пока не прекратиться захват электронов акцепторными центрами. Релаксация тока происходит через быстрые и медленные центры рекомбинации. Время жизни неравновесных электронов через быстрые центры составляет ~ 20 нс. При релаксации фототока наблюдается также погасающее гармоническое колебание тока, обусловленное, по всей видимости, образованием дрейфовой емкости в

кристалле под действием лазерного излучения высокой интенсивности. Аналогичное явление наблюдается в ультратонких пленках InSe [189], в которой подвижности электронов и дырок сильно отличаются друг от друга, что способствует возникновению дрейфовой емкости.

Спектры фототока, приведенные на единицу кванта кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при разных температурах показаны на рисунке 2.11.5. Как видно, спектр охватывает диапазон электромагнитного излучения 0,9-2,5 эВ. В данном диапазоне находится основная часть солнечного излучения на поверхности Земли. Поэтому, кристаллы $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ могут быть использованы в изготовлении высокоэффективных солнечных элементов. Динамика изменения спектра фототока в зависимости от температуры носит сложный характер. При температуре 100 К край спектра резкий (кривая 1, рис. 2.11.5) и при 0,96 эВ наблюдается структура. Максимум спектра сформированы двумя пиками при 1,22 и 1,28 эВ. Поскольку ширина запрещенной зоны кристалла составляет 1,55 эВ, это означает, что эти пики обусловлены примесной фотопроводимостью.

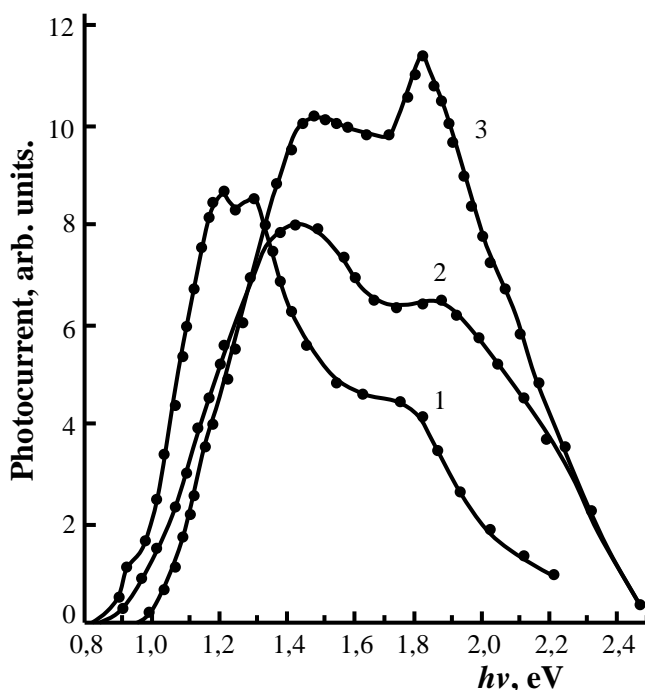


Рис. 2.11.5. Спектры фототока кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при температурах 100 (1), 210 (2) и 295 (3) К.

При температурах 210 и 295 К на спектрах фототока проявляются новые

пики и с увеличением температуры интенсивность их увеличивается. Спектр фототока при 295 К сформирован пиками при энергиях 1,53 и 1,81 эВ. Эти значения находятся в согласии со значениями энергетических уровней, вычисленными методом эллипсометрии в кристалле $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ [190].

Температурная зависимость электропроводности кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ в интервале 110-350 К представлена на рисунке 2.11.6. Из нее определены энергии активации двух донорных уровней: 0,28 и 0,76 эВ. При низкой температуре мелкие донорные уровни частично находятся в опустошенном состоянии. Поэтому, при низких температурах возбужденные светом электроны переходя из валентной зоны на локальные донорные уровни, создают фотопроводимость кристалла. По всей видимости, фототок в интервале энергии 0,9 – 1,5 эВ обусловлен донорными и акцепторными уровнями, сформированными анион-катионными вакансиями кристаллической решетки.

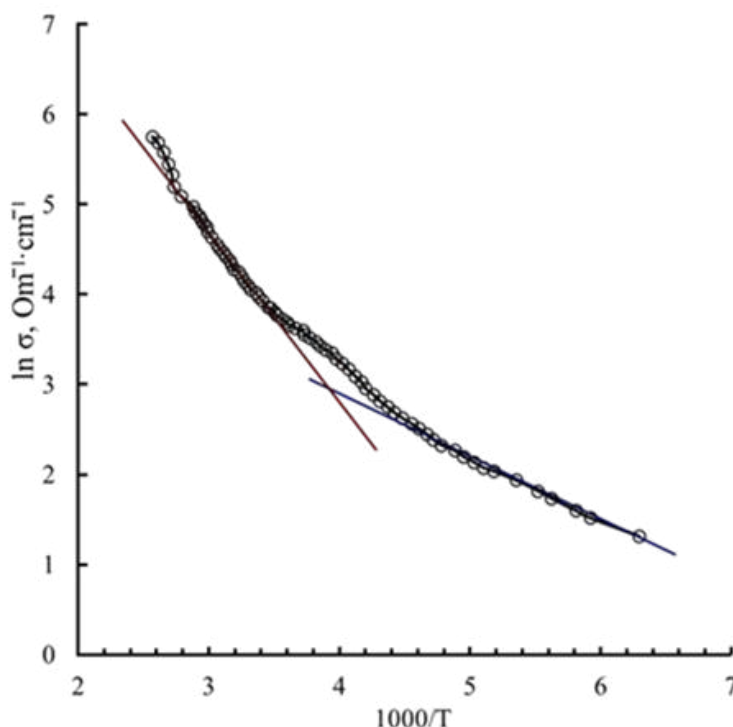


Рис. 2.11.6. Температурная зависимость электропроводности кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$.

2.12. Люминесцентные свойства соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$

При исследовании катодолюминесценции в качестве источника электронов служила трехэлектродная пушка с подогревным барий-никелевым катодом, диаметром 4 мм, обеспечивающая ток в импульсе до 0,3 А при ускоряющем напряжении в интервале 10÷50 кВ. частота следования импульсов регулировалась в пределах 40-800 Гц. Ток пучка в импульсе регулируется напряжением накала катода и изменяется в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ А. Минимальный диаметр пучка электронов на поверхности образца составляет 0,3 мм. Путем изменения тока и диаметра пучка электронов, можно было изменять плотность тока в широких пределах от 10^{-3} до $20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. скорость генерации неравновесных носителей заряда в исследованных кристаллах составляла от $\sim 10^{22} \text{ см} \cdot \text{с}$ до $10^{27} \text{ см} \cdot \text{с}$, в зависимости от плотности тока и диаметра возбуждающего электронного пучка.

При исследовании фотолюминесценции в качестве возбудителя использовано возбуждение твердотельной импульсной лазерной установки, которая имеет нижеследующие характеристики:

Длина волны излучения.....0,535 мкм
Средняя мощность излучения..... до 4 Вт
Частота модуляции излучения...от 4 до 25 кГц
Диаметр светового пучка.....1 мм

В обоих методах в качестве приемника излучения использовали фотоэлектронные умножители.

Энергетическая зонная диаграмма монокристалла $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, по расположению примесных уровней, обусловленных собственными дефектами схожа с диаграммой GaAs [191, 192]. Мелкие донорные уровни с глубиной залегания 0,06 и 0,12 эВ, обусловленные вакансиями селена в $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, активно участвуют в процессе рекомбинации неравновесных электронов.

Типичные спектры катодолюминесценции монокристалла $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ изображены на рисунке 2.12.1.

Спектры сформированы двумя полосами излучения. Пик первой полосы

излучений с увеличением температуры смещается в область высокой энергии и в интервале $4,2 \div 300$ К смещение составляет $0,06$ эВ. Однако, пик второй полосы излучения, обусловленный межзонными электронными переходами в широком диапазоне температур, почти не смещается и находится при $1,221$ эВ. На спектрах катодолюминесценции образцов $Ag_3In_5Se_9$, отожженных в парах селена, первая полоса излучений, погашается по мере увеличения продолжительности отжига. Это свидетельствует о том, что первая полоса излучений катодолюминесценции, обусловлена переходом электронов из мелких донорных уровней, образованных вакансиями селена в валентную зону.

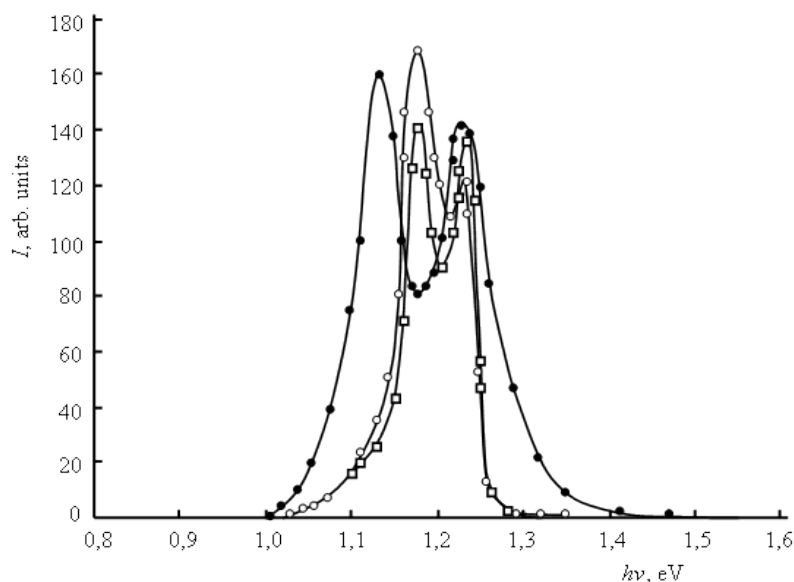


Рис. 2.12.1. Спектры катодолюминесценции монокристалла $Ag_3In_5Se_9$: 1 – $4,2$ К, $I \times 1$; 2 – 77 К, $I \times 1,5$; 3 – 300 К, $I \times 100$.

Спектры фотолюминесценции $Ag_3In_5Se_9$ охватывают более широкую область энергии электромагнитного излучения ($0,9 \div 1,8$ эВ), чем спектры катодолюминесценции. Это связано с тем, что энергия возбуждающего лазерного излучения ($2,316$ эВ) много больше ширины запрещенной зоны $Ag_3In_5Se_9$, следовательно, неравновесные процессы в основном происходят у поверхности кристалла, где поверхностные уровни играют важную роль в рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Спектры катодолюминесценции $Cu_3Ga_5Se_9$ как в $Ag_3In_5Se_9$, также формируются двумя полосами излучения (рис. 2.12.2).

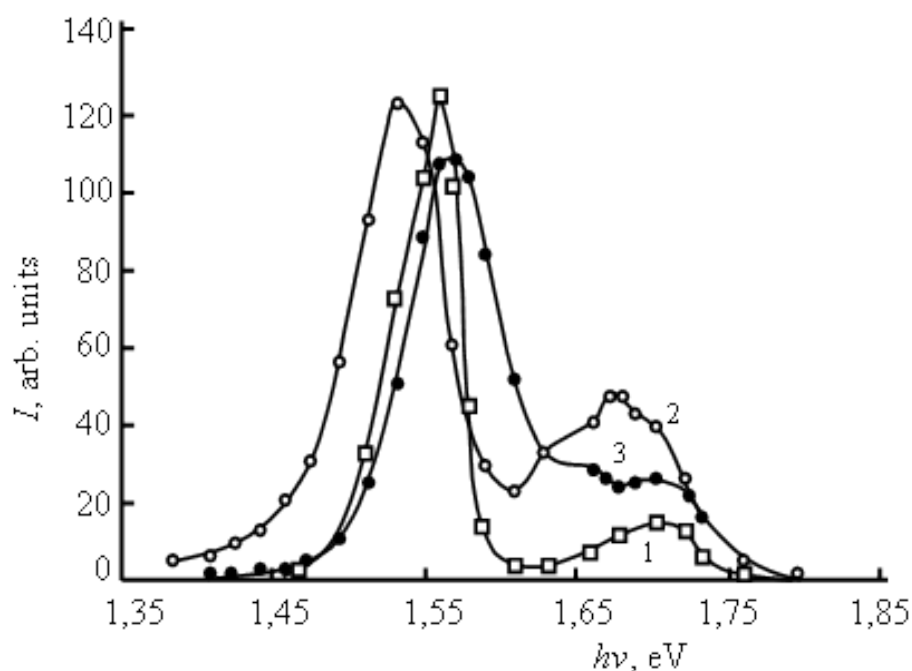


Рис. 2.12.2. Спектры катодолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$: 1 – 4,2 К, $I \times 1$; 2 – 77 К, $I \times 7,7$; 3 – 77 К, $I \times 11$.

При 4,2 К (кривая 1) максимумы пика полосы излучения находятся при 1,558 и 1,697 эВ. Вторая полоса излучения, несомненно, относится к межзонному излучательному переходу, а ее максимум выражает ширину запрещенной зоны кристалла. С увеличением температуры до 77 К, максимум данной полосы почти не смещается (кривые 2 и 3). Подобный характер температурного коэффициента ширины запрещенной зоны присущ ко многим представителям класса соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Первая полоса излучения относится к излучательному переходу электронов из мелкого донорного уровня на акцепторный уровень, обусловленный катион-анионными вакансиями кристаллической решетки. На спектре (кривая 3) катодолюминесценции образца, подвергнутому термическому отжигу в парах селена, видно погасание интенсивности первой полосы излучения и смещение максимума в сторону больших энергий. Глубина залегания донорного уровня и интенсивность первой полосы излучения одно-

значно зависят от концентрации анионной вакансии.

Данное предположение подтверждается в исследовании фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, до и после термического отжига образцов в парах селена, а также после лазерного облучения высокой мощности.

При термическом отжиге образцов $Cu_3Ga_5Se_9$ в парах селена, атомы селена занимают вакантные анионные узлы и междоузлия в кристаллической структуре. Последующим лазерным отжигом избыточные атомы в междоузлиях возможно перевести на оставшиеся вакансии. Эти версии полностью подтверждаются в наших результатах. Под действием лазерного излучения наиболее подвижные и ионизованные атомы меди переходят в вакантные узлы селена. С другой стороны, избыточные атомы селена могут перейти либо на вакантные узлы селена, либо меди. Однако второй случай более выгоден, чем первый, т.к. в тетраэдрическом расположении атомов кристалла, атомы меди находятся на поверхности тетраэдра, а атомы селена расположены в основном внутри тетраэдра. Избыточному атому селена, имеющему больший радиус, чем анион, естественно выгодно занимать анионный вакантный узел. При таком перемещении атомов, сразу создаются условия образования одной электронно-дырочной пары за счет акцепторно-донорного взаимодействия. При возбуждении кристалла, данное взаимодействие стимулирует излучательный переход неравновесных электронов и поэтому сложные полупроводники типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$ как и $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$, являются хорошо люминесцирующими соединениями.

В монокристаллах $Cu_3In_5Se_9$ мелкий донорный уровень с глубиной залегания 0,18 эВ, обладает аналогичным характером с соответствующим уровнем в $Ag_3In_5Se_9$, образованным вакансией селена. Эффективное сечение захвата этих уровней имеет большое значение ($\sim 10^{-18}$ см²) и сильно увеличивается с возрастанием напряженности электрического поля в процессе оптического возбуждения кристалла [193]. Подобные уровни активно участвуют в процессе излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Спектры фотолюминесценции $Cu_3In_5Se_9$ при 4,2 и 77 К. существенно отличаются друг от друга

(рис. 2.12.3).

При 4,2 К полоса излучения наблюдается около 0,65 эВ, а при 77 К около 0,77 эВ. Механизм излучательной рекомбинации зависит от степени перезарядки рекомбинационных центров. Интенсивность полос излучения растет с увеличением уровня возбуждения и при высоком уровне возбуждения, спектры расщепляются на несколько пиков [194].

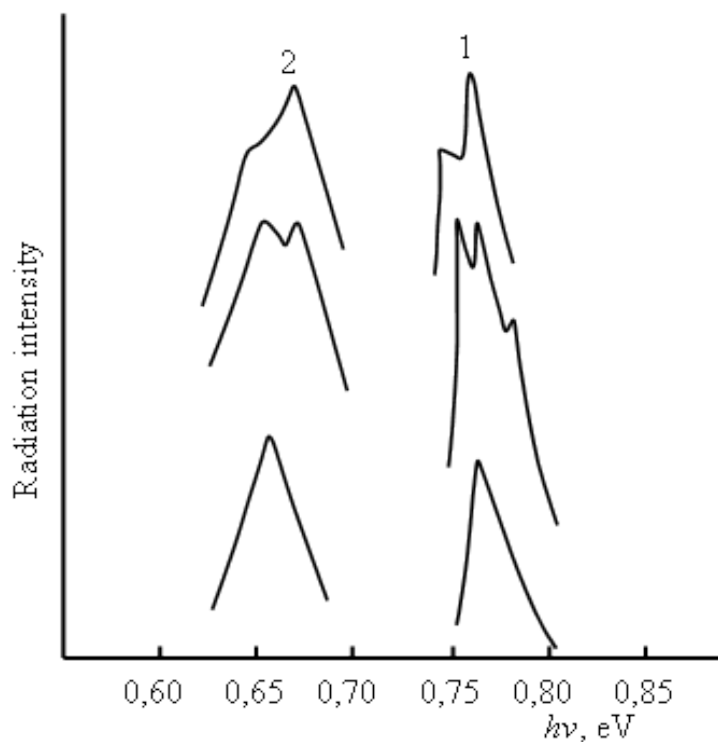


Рис. 2.12.3. Спектр фотолюминесценции монокристалла $Cu_3In_5Se_9$: 1 – 4,2 К; 2 – 77 К.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДВУХФОТОННОГО И ТРЕХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение

Процесс взаимодействия света с веществом привлекает внимание исследователей уже несколько тысяч лет. К середине двадцатого века этот процесс был досконально изучен. В частности, была выяснена связь основных макроскопических законов оптики с микроскопическими законами взаимодействия света на атомарном уровне. При этом оказалось, что взаимодействие на микроскопическом уровне имеет одну общую черту: все процессы являются однофотонными. Это означает, что атом поглощает в каждом элементарном акте взаимодействия со светом лишь один фотон. Было достигнуто очень хорошее согласие теории с экспериментом, так что исследования в основных чертах можно было считать завершенными. Однако создание лазеров в середине прошлого века полностью изменило ситуацию. Оказалось, что при взаимодействии лазерного излучения с веществом основные макроскопические законы оптики несправедливы. Обнаруженные в эксперименте новые закономерности совместно с их теоретической интерпретацией составили новый раздел физики – нелинейную оптику. Отличие лазерного излучения от излучения любых долазерных источников состоит, в частности, в несравненно большей интенсивности излучения. Это различие составляет до 10^{18} раз на настоящий момент. В основе изменения макроскопических законов взаимодействия лежит изменение микроскопических законов. При большой интенсивности излучения, помимо однофотонных процессов, существенную роль играют и многофотонные процессы, когда в элементарном акте взаимодействия света с атомом поглощается несколько фотонов.

Данная глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию двухфотонному и трехфотонному поглощению в слоистых полупроводниках GaS, $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ и гетероструктур GaS-GaSe.

3.1. Многофотонные процессы в полупроводниках

Достаточно хорошо известны четыре основных элементарных процесса, возникающие при взаимодействии света с атомом: это фотоионизация и фотовозбуждение атома, рэлеевское и рамановское (комбинационное) рассеяние света атомом. При небольшой интенсивности света все эти процессы носят однофотонный характер, они происходят в результате поглощения в элементарном акте одного фотона (рис. 3.1.1) [195, 197]. Именно эти элементарные микроскопические процессы лежат в основе тех макроскопических закономерностей, которые определяют взаимодействие света небольшой интенсивности с веществом. В качестве примеров можно указать на «красную границу» при фотоионизации, на линейчатые спектры поглощения, на закон Бера, определяющий линейное поглощение света веществом, и т.д.

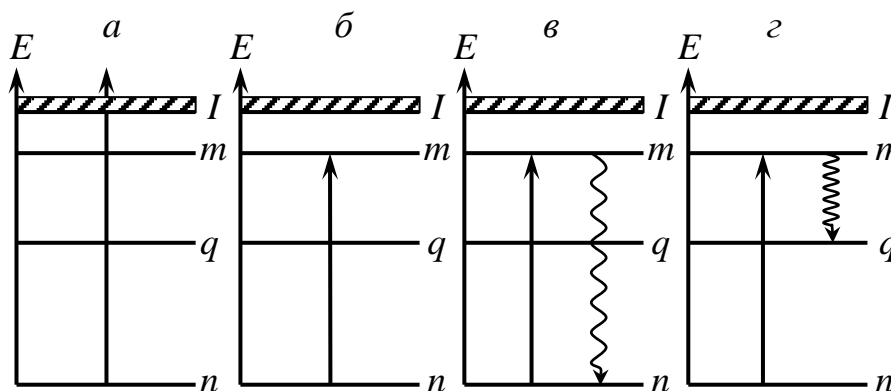


Рис. 3.1.1. Схемы однофотонных процессов. а – Фотоионизация атома, б – фотовозбуждение атома, в – рэлеевское рассеяние света атомом, г – рамановское рассеяние света атомом. E – энергия электрона в атоме, I – потенциал ионизации атома, n – основное состояние, m , q – возбужденные связанные состояния электрона в атоме, прямые стрелки – вынужденные переходы электрона в результате поглощения фотона, волнистые стрелки – спонтанные переходы электрона.

В том случае, когда интенсивность света велика, помимо указанных выше однофотонных процессов, существенную роль начинают играть и многофотонные процессы. Многофотонными аналогами основных однофотонных процессов являются многофотонная ионизация и многофотонное возбуждение атома, многофотонное рэлеевское рассеяние света (возбуждение высших оптических гармоник падающего излучения) и многофотонное рамановское рассеяние света (гиперрамановское рассеяние) (рис. 3.1.2). Все эти процессы происходят в результате поглощения в элементарном акте нескольких фотонов. В каждом конкретном случае число поглощаемых фотонов определяется исходя из закона сохранения энергии при переходе между начальным и конечным состояниями и энергии фотона (частоты излучения) [198]. Так как в каждом элементарном акте поглощается несколько фотонов, то могут происходить и более сложные многофотонные процессы, в которых закон сохранения энергии выполняется в результате ряда последовательных процессов поглощения и испускания фотонов (в том числе и фотонов различной энергии).

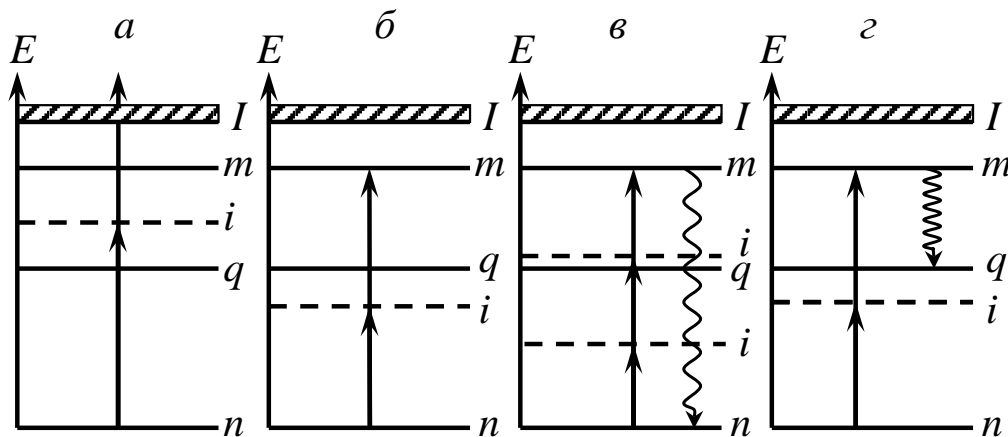


Рис. 3.1.2. Схемы многофотонных процессов. а – Многофотонная ионизация атома, б – многофотонное возбуждение атома, в – возбуждение высшей (третьей) гармоники падающего излучения, г – гиперрамановское рассеяние. Обозначения те же, что и на рисунке 1. *i* – Состояния электрона, поглотившего один или несколько фотонов.

Из сопоставления рисунков 3.1.1 и 3.1.2 видно, что является общим для однофотонных и многофотонных процессов и что их различает. Общими являются начальное и конечное состояния (до и после поглощения фотонов), для которых выполняется закон сохранения энергии. Соответственно, общим является и результат взаимодействия: ионизация атома, возбуждение атома и т.д. Различие состоит в числе поглощаемых фотонов и зависимости вероятности поглощения от интенсивности излучения. Вероятность однофотонных процессов линейно зависит от интенсивности излучения; в случае многофотонных процессов вероятность нелинейно зависит от интенсивности излучения (например, квадратично при двухфотонном процессе). Другое различие состоит в том, что в случае многофотонных процессов, переходы электрона в атоме не сводятся к переходам между начальным и конечным состояниями. Те промежуточные состояния, через которые проходит атомный электрон из начального в конечное состояние, являются состояниями, не разрешенными с точки зрения фундаментальных законов квантовой физики, – таких уровней в спектре атома нет. Другими словами, многофотонные процессы, это процессы испускания или поглощения электромагнитного излучения атомами, молекулами или электронами, которые в результате всякого элементарного акта взаимодействия приобретают (или теряют) энергию за счёт одновременного поглощения (или испускания) нескольких фотонов. Согласно закону сохранения энергии, при многофотонном переходе между квантовыми состояниями, разность их энергий всегда равна суммарной энергии поглощённых (или излучённых) фотонов.

Вероятность многофотонных процессов понижается с ростом на единицу числа участвующих в них фотонов в $\left(\frac{E}{E_a}\right)^2$ раз, где E – амплитуда напряжённости электрического поля излучения, E_a – средняя напряжённость электрического поля внутри атома. Поэтому многофотонные процессы с числом фотонов большим двух, проявляются заметным образом лишь в электромагнитных полях, создаваемых излучением лазеров, сравнимых по напряжённости с внутриатомными полями $E - E_a$ [198].

В принципе многофотонные процессы нельзя разделить по времени. Многофотонный процесс единый процесс, не делимый по времени. Среда в слабых интенсивностях света в результате эффекте насыщения является непрозрачной. Однако при сильных интенсивностях наоборот, поглощающая среда становится прозрачной. В многофотонном процессе оптическая прозрачная среда превращается на поглощающую среду. Вероятность однофотонного процесса:

$$W^{(1)} = \sigma^{(1)} I, \quad (3.1.1)$$

где $\sigma^{(1)}$ – эффективное сечение перехода, I – интенсивность света.

Так как фотоны, поглощающиеся в среде не зависят друг от друга (взаимодействие между фотонами не учитывается), вероятность многофотонного процесса будет равна сумме однофотонных процессов:

$$W^{(k)} = \sum_{i=1}^k W^{(1)} = [W^{(1)}]^k \sim I^k, \quad (3.1.2)$$

где k – число фотонов, участвовавших в оптических переходах. Другими словами k указывает степень нелинейности.

Эффективное сечение многофотонного процесса:

$$\sigma^{(k)} = W^{(k)} / I^k = 2\pi\rho_m |V_{mn}^{(k)}|^2, \quad (3.1.3)$$

где m, n – конец и начало электронных уровней, ρ_m – плотность конечных уровней, $V_{mn}^{(k)}$ – матричный элемент многофотонного перехода $n \rightarrow m$.

Сравнение уравнений (3.1.1) и (3.1.2) показывает, что однофотонные и двухфотонные процессы в принципе отличаются друг от друга: многофотонные процессы нелинейно зависят от интенсивности света. Многофотонные

процессы проявляются в достаточно сильных световых полях, поэтому их широкое исследование началось после создания лазеров. Простейшими многофотонными процессами являются двухфотонные. В элементарном акте комбинационного рассеяния частица одновременно поглощает фотон с энергией $\hbar\omega_1$ и испускает фотон другой энергии $\hbar\omega_2$ (рис. 3.1.3,а). Рассеивающая частица при этом переходит из состояния с энергией ε_1 на уровень ε_2 ; изменение энергии частицы равно разности энергий поглощённого и испущенного фотонов $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$.

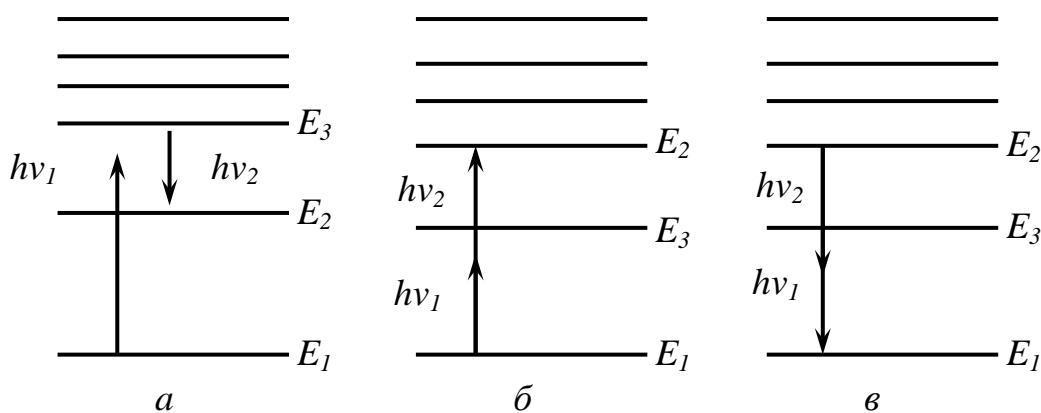


Рис. 3.1.3. Квантовые схемы двухфотонных процессов: а – комбинационное рассеяние; б – двухфотонное поглощение; в – двухфотонное испускание.

При двухфотонном поглощении (рис. 3.1.3, б) частица приобретает энергию $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, равную сумме энергий двух поглощённых фотонов $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$, происходит, так называемое, двухфотонное возбуждение вещества. В случае же двухфотонного испускания (рис. 3.1.3, в) частица, находившаяся первоначально в возбуждённом состоянии ε_2 , переходит на более низкий уровень ε_1 с одновременным излучением двухфотонов: $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Аналогичные процессы возможны и с участием трёх и большего числа фотонов (рис. 3.1.4, а, б). Примерами многофотонного поглощения является также многофотонная ионизация и многофотонный фотоэффект [198].

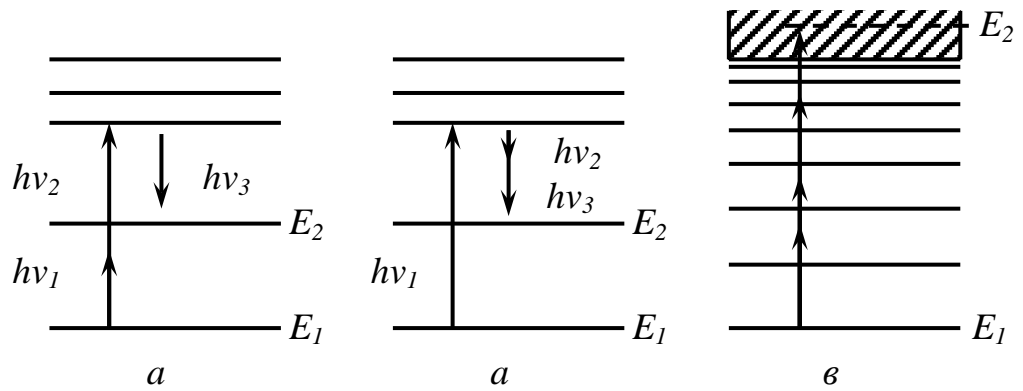


Рис. 3.1.4. а, б – схемы трёхфотонного (гиперкомбинационного) рассеяния света; в – процесс четырёхфотонной ионизации.

В-первом случае, в результате одновременного поглощения нескольких фотонов, происходит отрыв электронов от атома или молекулы (рис. 3.1.4, в). Во-втором случае, одновременное поглощение нескольких фотонов, приводит к вырыванию электрона из вещества.

Каждый фотон, возникающий при многофотонном процессе, может испускаться либо самопроизвольно (спонтанно), либо под действием внешнего излучения с той же частотой (вынужденное испускание).

Примерами многофотонных процессов являются: многофотонные переходы между квантовыми состояниями, многофотонная ионизация, многофотонный фотоэффект, комбинационное рассеяние. Многофотонные процессы используются в нелинейной спектроскопии, оптических преобразователях частоты, параметрических генераторах света.

3.2. Двухфотонное фотопроводимость в кристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ при лазерном возбуждении

Возбуждение полупроводников мощными потоками света позволяет получать значительные неравновесные концентрации электронно-дырочных пар, образованных как при однофотонном, так и при двухфотонном поглощении

квантов. Экспериментально многофотонные процессы в полупроводниках можно исследовать тремя способами: оптическое поглощение, рекомбинационное излучение и фотопроводимость. Наиболее прямым способом регистрации процесса многофотонного поглощения является обнаружение неравновесных электронов и дырок, образованных светом с энергией $\hbar\omega < E_g$. Рекомбинационное излучение, возникающее при аннигиляции неравновесных носителей тока, явилось доказательством существования двухфотонного и трехфотонного поглощения в полупроводниках [199-200]. Однако, получить информацию о коэффициентах многофотонного поглощения, их спектральных, угловых и поляризационных зависимостях, исследуя рекомбинационное излучение, весьма затруднительно, так как при этом необходимо измерение абсолютных интенсивностей излучения, поглощенного полупроводником, а также знание квантового выхода и ряда других параметров кристалла. Значительное распространение получил метод непосредственного измерения поглощения света с $\hbar\omega < E_g$ [201]. Однако такой метод исследования требует использования кристаллов значительных размеров и может быть использован лишь при высоких потоках мощности.

Двухфотонная фотопроводимость является прямым методом обнаружения явления двухфотонного поглощения и по измерению величины удельной фотопроводимости может быть непосредственно определен коэффициент двухфотонного поглощения [202, 203]. Значительным достоинством рассматриваемого метода по определению коэффициента двухфотонного поглощения является то, что толщина кристалла не играет здесь никакой принципиальной роли и поэтому могут быть использованы самые совершенные кристаллы малых размеров. С другой стороны, двухфотонная фотопроводимость может быть обнаружена и, следовательно, измерен коэффициент двухфотонного поглощения, при интенсивностях значительно меньших, чем те, при которых начинает проявляться двухфотонное поглощение в экспериментах по пропусканию. Поэтому двухфотонная фотопроводимость может явиться весьма полезным способом детектирования двухфотонных переходов и удобным способом измерения ко-

эфициента двухфотонного поглощения, дополняющим метод непосредственного измерения его по пропусканию.

Ранее фотопроводимость кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ нами исследовалось классическими источниками света при слабых интенсивностях возбуждения и с энергией кванта $\hbar\omega \geq E_g$ [204]. Представляет особый интерес исследование фотопроводимости кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях оптического возбуждения, где фотопроводимость обусловлена неравновесными электронно-дырочными парами, генерированными за счет нелинейного поглощения лазерного света в кристалле.

Кристаллы $Cu_3Ga_5Se_9$ были выращены методом Бриджмена [205]. Расплав в запаянной кварцевой ампуле, неподвижно охлаждался со скоростью 0,3 К/час в трубчатой печи, внутри которой градиент температуры составлял 1,5 К/см. Выращенные кристаллические слитки длиной 15-18 см имели однородный состав по всей длине. Удельное сопротивление вырезанных образцов с размерами $3 \times 2 \times 0,2$ см³ составило $\rho \sim 10^6$ Ом·см. Омическим контактом служил твердый раствор In-Sn. Ширина запрещенной зоны при T=300 К равна $E_g \sim 1,74$ эВ. Монокристаллы $Cu_3Ga_5Se_9$ принадлежат к гексагональной сингонии (пространственная группа симметрии $D_{6h}^1 (P6/mmm)$). В элементарной ячейке кристалла содержится одна формульная единица [206].

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер (LQ529B) со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник. Интенсивность излучения изменялась в интервале $(1 \cdot 10^{22} - 5 \cdot 10^{26})$ кв/см²·сек. Оптическая схема Nd: YAG лазера, представлена на рисунке 3.2.1.

Регистрация импульсов фототока и лазерного излучения производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS-1002B) одиночные наносекундные импульсы [207].

При вычислении неравновесной фотопроводимости $\Delta\sigma$ использовалось выражение [208]:

$$\Delta\sigma = \frac{\mathcal{G}(R_H + r_0)^2}{r_0^2 V_B - \mathcal{G}r_0 R_H (R_H + r_0)}, \quad (3.2.1)$$

где r_0 - темновое сопротивление образца, V_B - напряжение питающей батареи, R_H - нагрузочное сопротивление, \mathcal{G} - амплитуда импульса фотоответа на R_H .

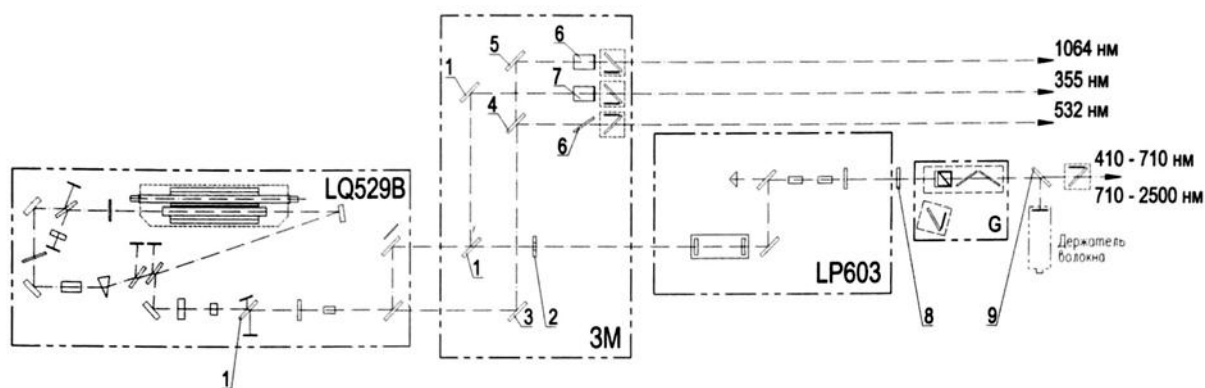


Рис. 3.2.1. Оптическая схема Nd: YAG лазера. 1 – зеркало отсечки, HR_{355нм}, НТ_{1064нм, 532нм}; 2 – диафрагма апертурная; 3 – зеркало, HR_{1064нм, 532нм}; 4 – зеркало дихромное, HR_{355нм}, НТ_{1064нм, 532нм}; 5 – зеркало, HR_{1064нм}; 6 – окно защитное из стекла марки КВ; 7 – окно защитное из стекла марки КУ; 8 – окно защитное, ARC_{410-840нм}; 9 – стеклянная пластинка.

При сопротивлении нагрузки $R_H \ll r_0$ (режим постоянного поля), выражение (3.2.1) превращается в наиболее простую формулу, в котором осуществляется линейная связь между фотопроводимостью $\Delta\sigma$ и сигналом \mathcal{G} :

$$\Delta\sigma = \frac{\mathcal{G}}{V_B R_H}. \quad (3.2.2)$$

Экспериментально исследовались люкс-амперные характеристики фотопроводимости и кривые релаксация неравновесных носителей тока, генерированных лазерным излучением. Схема экспериментальной установки для измерения двухфотонной фотопроводимости представлена на рисунке 3.2.2.

На рисунке 3.2.3 представлены зависимости амплитудных значений неравновесной фотопроводимости ($\Delta\sigma$) от интенсивности (I_0) лазерного света.

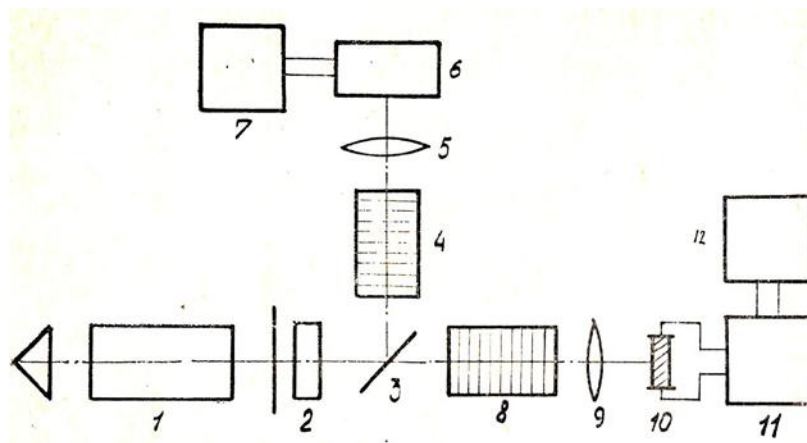


Рис. 3.2.2. Схема экспериментальной установки для измерения фотопроводимости: 1-лазер; 2-фильтр для отсекаания излучения импульсных ламп накачки; 3- отклоняющая пластинка; 4, 8-нейтральные фильтры; 5, 9-линзы; 6-быстродействующий фотодиод; 7, 12-осциллографы с памятью; 10-образец; 11-эмиттерный повторитель.

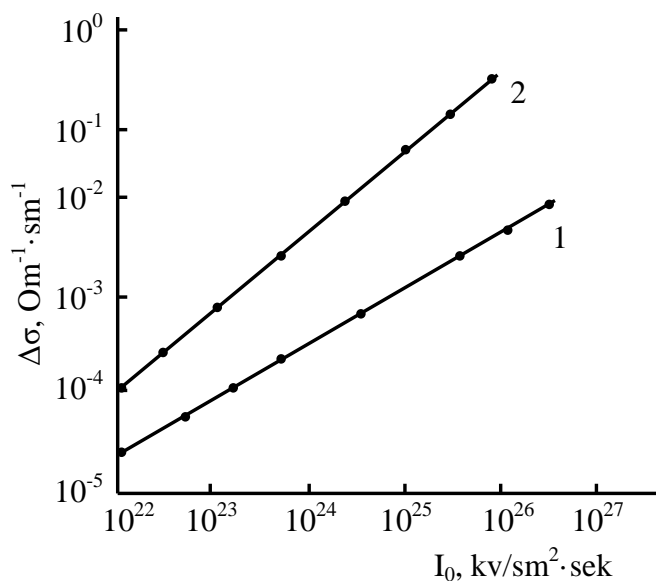


Рис. 3.2.3. Зависимость фототока от интенсивности лазерного света I_0 : 1-возбуждение второй гармоникой лазерного света с энергией $\hbar\omega = 2,34\text{эВ}$, 2-возбуждение лазерным светом с энергией $\hbar\omega = 1,17\text{эВ}$.

Как видно из рисунка 3.2.3, при возбуждении кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ второй гармоникой YAG:Nd³⁺ лазера ($\hbar\omega = 2,34\text{эВ}$), люкс-амперная характеристика (ЛАХ) фотопроводимости носит линейный характер (кривая 1). В случае

возбуждения кристаллов светом энергия кванта ($\hbar\omega = 1,17$ эВ) которого меньше, чем ширина запрещенной зоны кристалла ($E_g \sim 1,74$ эВ) $\hbar\omega < E_g$ наблюдается квадратичная зависимость, $\Delta\sigma \sim I_0^2$ (кривая 2).

Кривые релаксации неравновесной фотопроводимости приведены на рисунке 3.2.4, а, б, с. Как видно из рисунка время релаксации при относительно малых интенсивностях возбуждения составляет $\tau \sim 10^{-4}$ сек. С увеличением интенсивности возбуждения происходит уменьшение времени релаксации. Зависимость τ от I_0 представлена на рисунке 3.2.4,d. Изменение интенсивности от $2 \cdot 10^{25}$ кв/см²·сек до $2 \cdot 10^{26}$ кв/см²·сек приводит к уменьшению τ примерно в три раза. Уменьшение времени жизни может быть обусловлено увеличением концентрации неравновесных носителей, генерированных лазерным излучением. Оценки показывают, что при интенсивности возбуждения $I_0 = 2 \cdot 10^{26}$ кв/см²·сек. концентрация неравновесных носителей достигает величины $\Delta n \sim 10^{18}$ см⁻³.

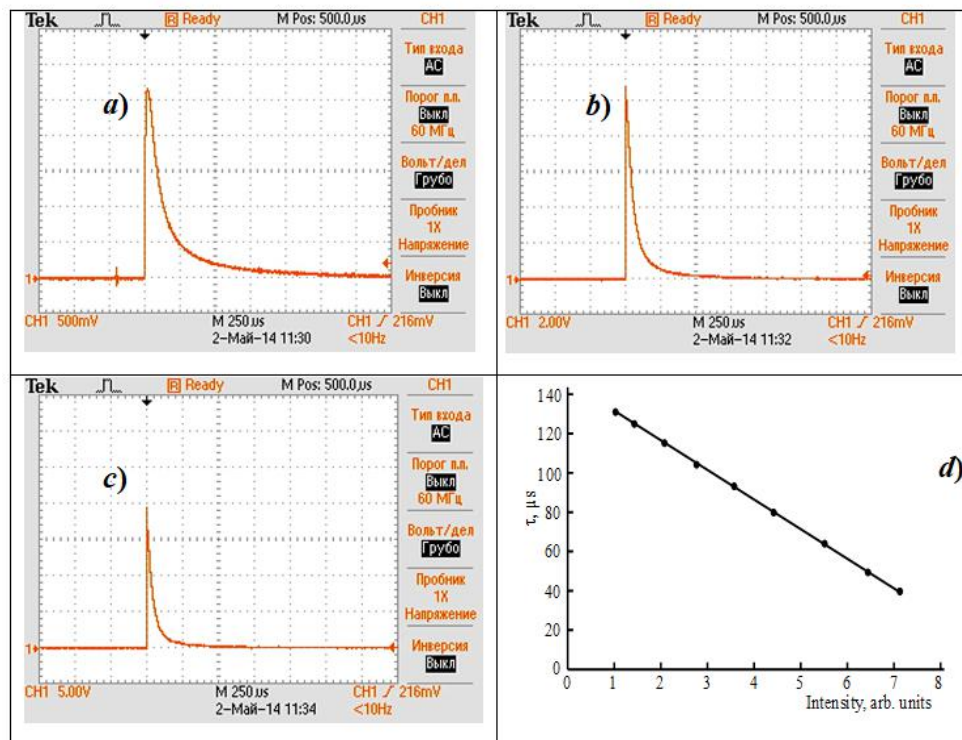


Рис.3.2.4. Кривые релаксации неравновесной фотопроводимости кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$. I_0 , кв/см²·сек.; 1 - $2 \cdot 10^{23}$, 2 - $1 \cdot 10^{24}$, 3 - $6 \cdot 10^{25}$.

По виду зависимости $\Delta\sigma$ от I_0 может быть установлен механизм, в результате которого возникают неравновесные носители в зоне. Так как длительность лазерного импульса Δt меньше, чем характеристическое время жизни носителя в зоне τ ($\Delta t < \tau$), то величина удельной фотопроводимости будет определяться только темпом генерации и справедливо выражение [209]

$$\Delta\sigma_{\text{уд.}} = e\mu k\beta I_0 \Delta t, \quad (3.2.3)$$

где e - заряд электрона, μ - подвижность носителей, k - коэффициент поглощения, β - квантовый выход, I_0 - интенсивность света, Δt - длительность импульса возбуждающего света.

В случае однофотонного поглощения, коэффициент поглощения k не зависит от интенсивности света, тогда удельная фотопроводимость будет пропорциональна интенсивности падающего света $\Delta\sigma_{\text{уд.}} \sim I_0$. При многофотонном поглощении коэффициент поглощения света $k^n \sim I_0^{n-1}$. При двухфотонном поглощении коэффициент поглощения пропорционален интенсивности $k^{(2)} \sim I_0$ [210]. Поэтому зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждающего света при двухфотонном возбуждении носит квадратичный характер $\Delta\sigma_{\text{уд.}} \sim k^{(2)}(I_0)I_0 \sim I_0^2$. Таким образом, обнаружение квадратичной зависимости в фотопроводимости (или же концентрации, так как $\Delta\sigma = e\Delta n\mu$) неравновесных носителей от интенсивности возбуждающего света, свидетельствует о реализации двухфотонной фотопроводимости в полупроводниковых кристаллах.

Действительно, как показывают приведенные нами экспериментальные результаты при однофотонном возбуждении кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ второй гармоникой неодимового лазера ($\hbar\omega > E_g$), когда реализуется переход носителей из валентной зоны в зону проводимости, ЛАХ фотопроводимости становится линейной (рис. 3.2.3, кривая 1). При двухфотонном возбуждении ($\hbar\omega < E_g$) наблюдается квадратичная зависимость $\Delta\sigma$ от I_0 (рис. 3.2.3, кривая 2).

Из квадратичной зависимости люкс-амперной характеристики удельной фотопроводимости можно определить коэффициент двухфотонного поглощения по формуле [210]:

$$k^{(2)} = \frac{3\Delta\sigma_{\text{уд}} h\nu}{I_0^2(1-R)\Delta t}, \quad (3.2.4)$$

где $\Delta\sigma_{\text{уд}}$ – удельная фотопроводимость, $h\nu$ – энергия кванта, I_0 – интенсивность падающего света, R – коэффициент отражения, Δt – длительность лазерного импульса.

На рисунке 3.2.5 приведена зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от интенсивности возбуждения. Как видно из рисунка, зависимость $k^{(2)}$ от I_0 вплоть до высоких интенсивностей света носит линейный характер. Коэффициент двухфотонного поглощения $k^{(2)}$ оказался равным $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности света $I_0 = 1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$.

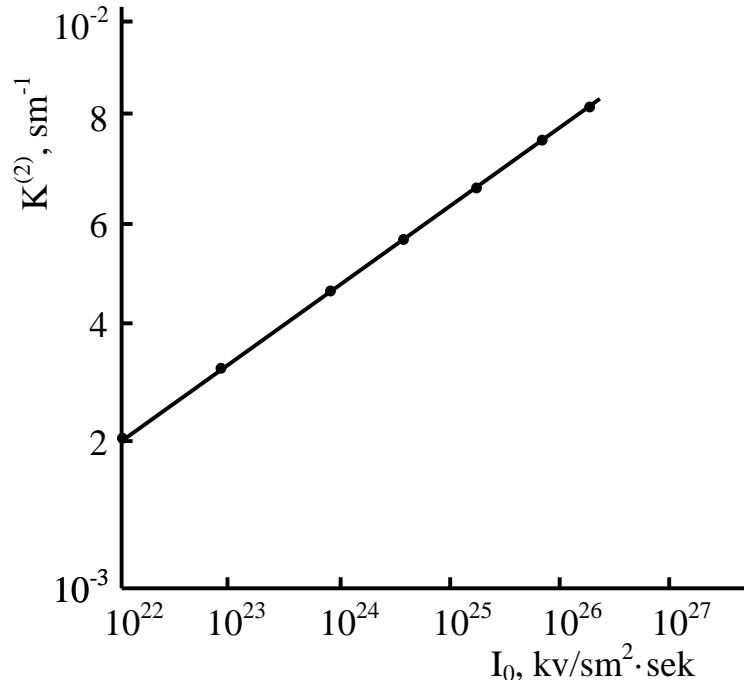


Рис. 3.2.5. Зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от интенсивности света.

Значение коэффициента двухфотонного поглощения определенное по экспериментальному исследованию фотопроводимости было сопоставлено с теоретическими значениями. Теоретическое значение коэффициента двухфотонного поглощения определяется по формуле [210]:

$$k^{(2)} = \frac{64\pi e^4 M^{\frac{1}{2}} E_g (2\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}} f_{cv}}{3\epsilon c^2 (2\hbar\omega)^4 m_0} \cdot I_0, \quad (3.2.5)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, I_0 – интенсивность падающего света, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества, $\hbar\omega$ – энергия падающего кванта, $M = \frac{m_n \cdot m_p}{m_n + m_p}$ – приведенная эффективная масса, а f_{cv} – сила осциллятора.

Вычисленное значение коэффициента двухфотонного поглощения $k^{(2)}$ на основе формулы (3.8), с учетом соответствующих параметров кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ ($E_g = 1,74\text{эВ}$, $m_n = 0,15m_0$, $m_p = 0,04m_0$, $\epsilon = 4,1$ [211]), дает величину $k^{(2)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности света $1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$. Как видно, это значение находится в хорошем соответствии с экспериментально найденной величиной $k^{(2)}$.

В заключении остановимся на естественно возникающем вопросе, не являются ли наблюдаемые переходы под действием света с $\hbar\omega < E_g$, следствием двухступенчатого возбуждения. В этой связи следует заметить, что если бы в нашем случае доминировали бы двухступенчатые переходы, то зависимость коэффициента поглощения от интенсивности света, найденная из измерения фотопроводимости, не могла бы оставаться линейной во всем исследованном диапазоне интенсивностей падающего света (см. рис. 3.2.5), поскольку при высоких уровнях возбуждения должно начать сказываться заполнение примесных центров и коэффициент двухступенчатого поглощения должен испытывать

насыщение. В эксперименте, как видно из приведенных данных, ситуация обратная [212].

3.3. Экспериментальное наблюдение процессов двухфотонного и трехфотонного поглощения в сульфиде галлия

По-нашему мнению, метод излучательной рекомбинации и слоистые кристаллы сульфид галлия (GaS) являются наиболее подходящим сочетанием для экспериментального исследования многофотонных процессов.

Излучательная рекомбинация является, по-видимому, самым прямым и чувствительным способом регистрации многофотонного поглощения в полупроводниках. Исследование рекомбинационного излучения, возникающего при таком способе создания неравновесных носителей, представляет значительный интерес ввиду того, что люминесценция в этом случае идет из всего объема полупроводника и поверхностные явления не сказываются на наблюдаемых закономерностях. Сульфид галлия имеет ширину запрещенной зоны 2.53 эВ при $T=300$ К [213], поэтому свет 2-ой гармоники Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega=2,34$ эВ) должен приводить к двухфотонному, а свет 1-ой гармоники ($\hbar\omega=1,17$ эВ) – к трехфотонному поглощению.

Кристаллы GaS были получены методом Бриджмена. Так как эти кристаллы имеют слоистую структуру, то можно получить очень тонкие монокристаллические пластинки путем отщепления их от толстых образцов. При этом сразу получались зеркальные оптические поверхности, не требующие полировки. Исследуемые образцы имели толщину $\sim 2 - 4$ мкм.

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник. Интенсивность излучения менялась с помощью стеклянных световых фильтров НС (нейтральные светофильтры). Лазерный луч фокусировался на образец диаметром пятна $\sim 2,0$ мм, при помощи линзы. Спектры оптического поглощения и люминесценции кристаллов GaS исследовались с использованием автоматического монохрома-

тора M833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение $\sim 0,024$ нм на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350-2000 нм [214]. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 3.3.1.



Рис.3.3.1. Схема экспериментальной установки для измерения фотолуминесценции кристаллов GaS излучением Nd:YAG-лазера.

На рисунке 3.3.2, а, б представлены спектры излучения кристаллов GaS при двухфотонном возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2,34$ эВ). Как видно из рисунка, в спектрах наблюдаются два максимума с длинами волн 415 нм и 490 нм. Слабая высокоэнергетическая линия излучения с энергией $\hbar\omega = 3,00$ эВ, по-видимому, обусловлена прямыми оптическими переходами (рис.3.3.2,а). Интенсивная линия излучения с энергией $\hbar\omega = 2,53$ эВ (рис. 3.3.2,б) связана с непрямыми переходами на краю фундаментального поглощения. Об этом также свидетельствуют данные, полученные нами из спектра поглощения GaS. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения при двухквантовом возбуждении носит характер в виде $I_{\text{люм.}} = I_{\text{лаз.}}^{2.5}$ [217].

На рис. 3.3.2,с представлен спектр люминесценции GaS при трехфотонном

возбуждении Nd:YAG-лазера, с энергией кванта $\hbar\omega = 1,17$ эВ. Видно, что и при трехквантовом возбуждении наблюдается характерное излучение с максимумом ~ 490 нм. Однако интенсивность излучения намного слабее, чем при двухквантовом возбуждении. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения при трехквантовом возбуждении носит характер в виде $I_{\text{люм.}} = I_{\text{лаз.}}^{3.4}$. Таким образом, появление характерного для GaS излучения и ход зависимости люминесценции от интенсивности возбуждения свидетельствуют о наличии процесса трехфотонного поглощения.

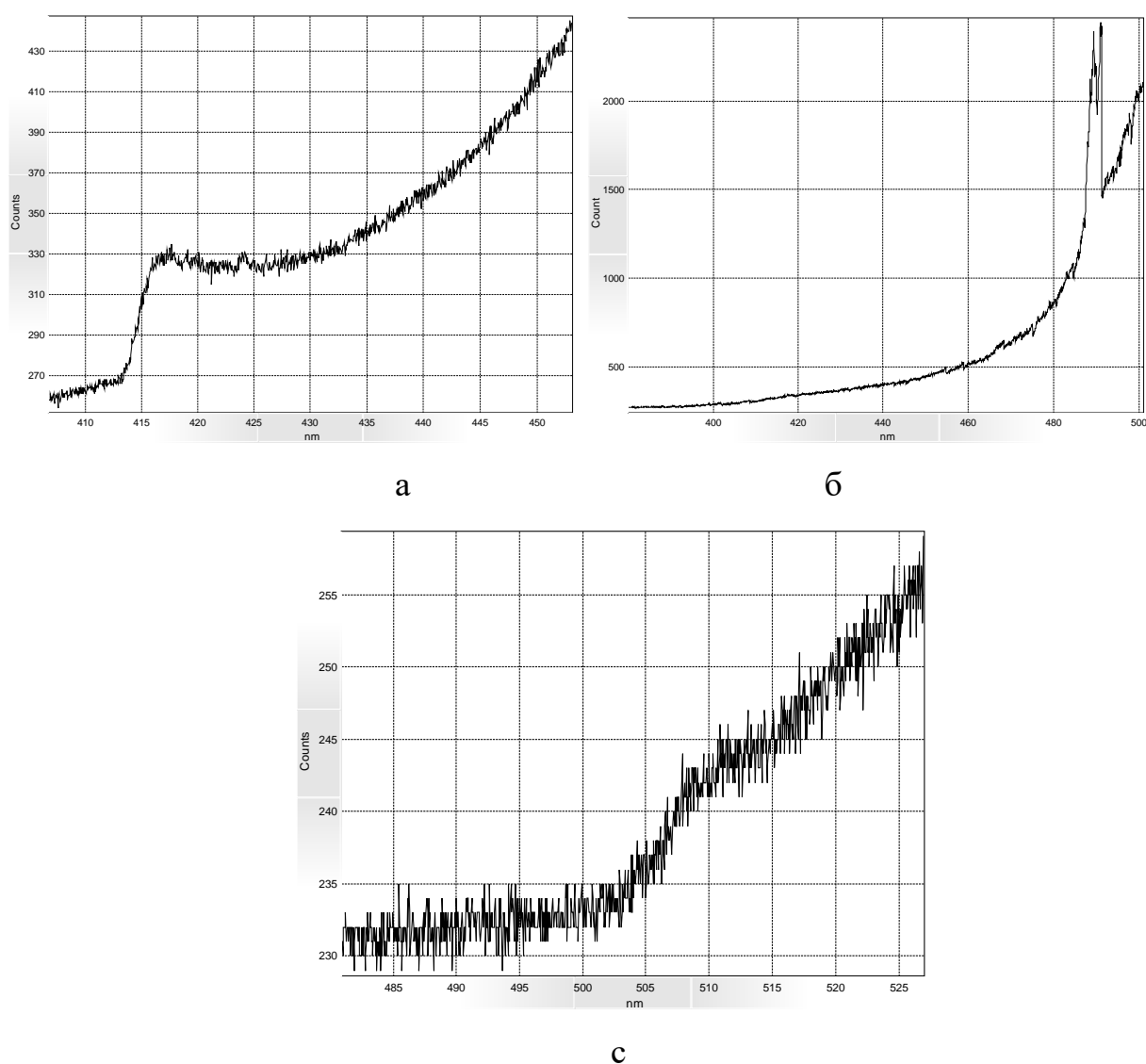


Рис. 3.3.2. Спектр излучения кристаллов GaS при двухквантовом (а и б) и трехквантовом (с) возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера.

Было определено отношение коэффициента двухквантового (K_2) к коэффициенту трехквантового поглощения (K_3). Для этого измерялись интенсивности света первой (I_1) и второй (I_2) гармоники Nd:YAG-лазера, приводящие к одинаковому излучению. Считая, что при этом скорости генерации носителей равны $K_2 I_2 = K_3 I_1$, для интенсивности $I_1 = 10$ МВт/см² отношение (K_2/K_3) оказалось порядка 10^4 . Эту величину можно сравнить с теоретическим значением отношения $(K_2/K_3)_{\text{теор.}}$. Если воспользоваться результатами расчетов по теории возмущений во втором порядке для K_2 [215] и в третьем порядке для K_3 [216], то имеем:

$$(K_2/K_3)_{\text{теор.}} = 0.1 \frac{\mu n \hbar^2 \omega_1^4 c}{\pi e^2 (3\hbar \omega_1 - \Delta) I_1} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^5, \quad (3.3.1)$$

где $\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$, n – показатель преломления, Δ – ширина запрещенной зоны,

ω_1 и ω_2 – частоты 1-ой и 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера, соответственно, I_1 – интенсивность света на ω_1 . Для $I_1 = 10$ МВт/см² это отношение равно $3 \cdot 10^4$, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой. Оценка показывает, что при трехфотонном процессе поглощения концентрация неравновесных носителей, генерированным лазерным излучением достигает величину $\sim 5 \cdot 10^{12}$ см⁻³.

3.4. Фотолюминесценция гетероструктур GaS-GaSe при двух и трехфотонном возбуждении лазерным излучением

При изготовлении оптоэлектронных приборов на основе полупроводниковых слоев с переменной величиной запрещенной зоны E_g , весьма существенным является знание таких характеристик, как состав и соответственно величина E_g , толщина слоев, концентрация глубоких и мелких примесей, определяющих характер рекомбинационных процессов и, следовательно, эффективность реализуемых структур. Применительно к таким структурам, для определения

состава или величины E_g отдельных слоев, наиболее распространенными в настоящее время методами являются рентгеноспектральный микроанализ, позволяющий производить наиболее локальные измерения состава, а также методы, основанные на регистрации фотолюминесценции слоев структуры с использованием послойного стравливания, изготовления косоугольного шлифа или скола структуры с последующим однофотонным возбуждением фотолюминесценции [218, 219], энергетическое положение которой связывают с величиной E_g . Перечисленные методы обладают существенными недостатками, заключающимися в нарушении целостности образцов, требовании их тщательной подготовки и значительных затрат времени на проведение измерений.

Кристаллы GaS и GaSe являются удобными объектами для проведения такого сорта исследований. Как указывалось в предыдущем параграфе сульфид галлия имеет ширину непрямой запрещенной зоны $E_g = 2,53$ эВ при $T=300$ К [220, 221], поэтому излучение 2-ой гармоники Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2,34$ эВ) должно приводить к двухфотонному, а излучение 1-ой гармоники неодимового лазера ($\hbar\omega = 1,17$ эВ) - к трехфотонному поглощению. В отличие от GaS, кристаллы GaSe являются прямыми полупроводниками с шириной запрещенной зоны $\sim E_g = 2,02$ эВ, поэтому возбуждение 1-ой гармоникой неодимового лазера может привести к двухфотонному поглощению [222, 223]. Следует отметить, что ранее нами в кристаллах GaS и GaSe было обнаружено рекомбинационное излучение при двухфотонном возбуждении светом рубинового лазера ($\hbar\omega = 1,79$ эВ) [224]. Исследование излучения в GaS показало, что в спектре присутствует весьма сильная линия излучения, связанная с оптическим переходом на краю непрямого перехода. Наличие эффективного квантового выхода излучения в указанной области спектра позволяло надеяться на обнаружение излучательной рекомбинации при трехфотонной накачке. Рекомбинационное излучение, возникающее в кристаллах GaSe при двухфотонном возбуждении неодимовым лазером, нами было интерпретировано экситонными переходами у края фундаментального поглощения.

Слоистые кристаллы GaSe и GaS были получены методом Бриджмена.

Гетероструктура GaS-GaSe получалась путем дискретного испарения в вакууме кристаллов GaSe и GaS на подложку из InSe. Следует отметить, что кристаллы InSe, также, как и кристаллы GaSe и GaS, являются слоистыми полупроводниками и обладают естественной зеркальной поверхностью. Кроме того, спектр излучения InSe расположен в ближней ИК-области и находится далеко от области излучения GaSe и GaS, которые имеют люминесценцию в видимой области спектра.

В случае, когда состав эпитаксиальных слоев изменяется таким образом, что величина E_g возрастает от подложки к поверхности, рекомбинационное излучение многофотонным возбуждением, выходит из образца через широкозонные слои без поглощения. Спектры оптического поглощения и люминесценции гетероструктуры GaS-GaSe исследовались с использованием автоматического монохроматора M833 с двойной дисперсией. Методика эксперимента аналогична, описанной в работе [225].

На рисунке 3.4.1,а представлен спектр поглощения кристаллов GaS при 300 К. Как видно из рисунка спектр охватывает длины волн от 400 до 1100 нм.

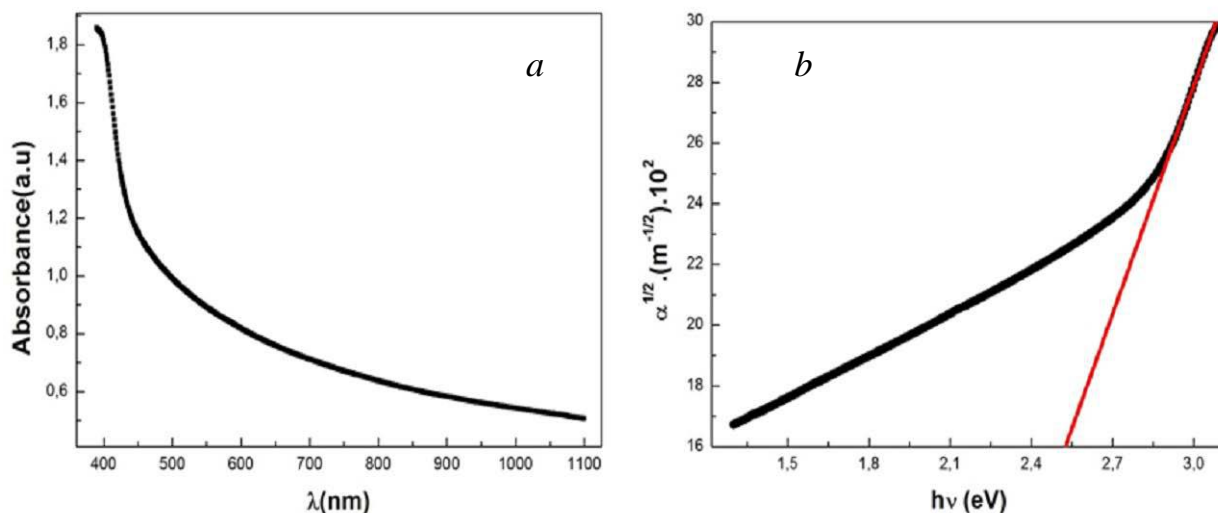


Рис. 3.4.1. *a*-спектр поглощения GaS, *b*-зависимость $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$.

Начиная от длины волны 600 нм в сторону коротких длин волн наблюдается заметное увеличение поглощения. Учитывая, что GaS является полупро-

водником с непрямой запрещенной зоной, из зависимости $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$, определена ширина запрещенной зоны исследованных образцов, которая оказалась равной $E_g=2.53$ эВ (рис.3.4.1,b). Аналогичные исследование, проводимые с тонкими пленками GaSe показали, что ширина запрещенной зоны составляет $E_g=2.02$ эВ (рис.3.4.2,a, b).

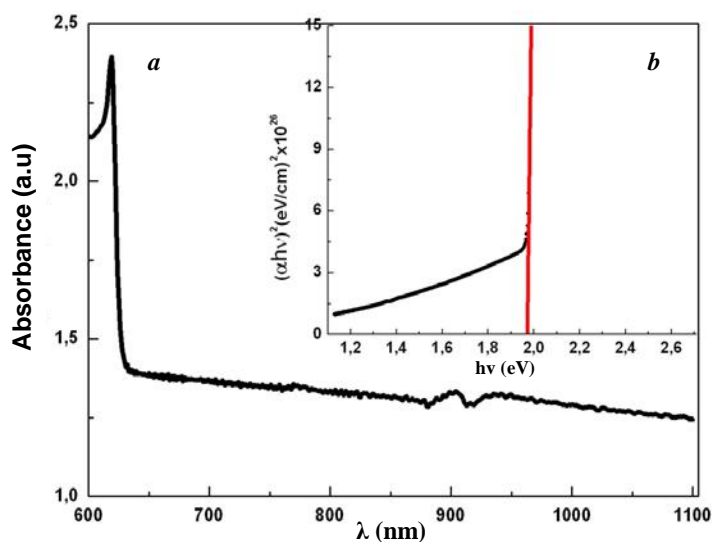


Рис.3.4.2. а – спектр поглощения GaSe, б – зависимость $\alpha^2 \sim f(h\nu)$.

На рисунке 3.4.3 представлены спектры излучения гетероструктуры GaS-GaSe при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega=2,34$ эВ). Как видно из рисунка, в спектрах люминесценции гетероструктуры GaS-GaSe наблюдаются четыре максимума с длинами волн 415 нм, 490 нм, 607 нм и 760 нм. Так как, энергия лазерного излучения меньше, чем ширина запрещенной зоны GaS ($\hbar\omega < E_g$), можно утверждать, что линии излучения с максимумами 415 нм и 490 нм обусловлены двухфотонным возбуждением. Наиболее длинноволновые максимумы 607 нм и 760 нм связаны с однофотонным возбуждением, поскольку энергия лазерного излучения больше, чем ширина запрещенной зоны GaSe ($\hbar\omega > E_g$). Сравнение спектров поглощения GaSe со спектрами люминесценции, позволяет предположить, что рекомбинационное излучение, обнаруженное в GaSe при однофотонном возбуждении с максимумом $\lambda=607$ нм

обусловлено краевым излучением зона-зона, а излучение с максимумом $\lambda=760$ нм связано с глубокими примесными уровнями.

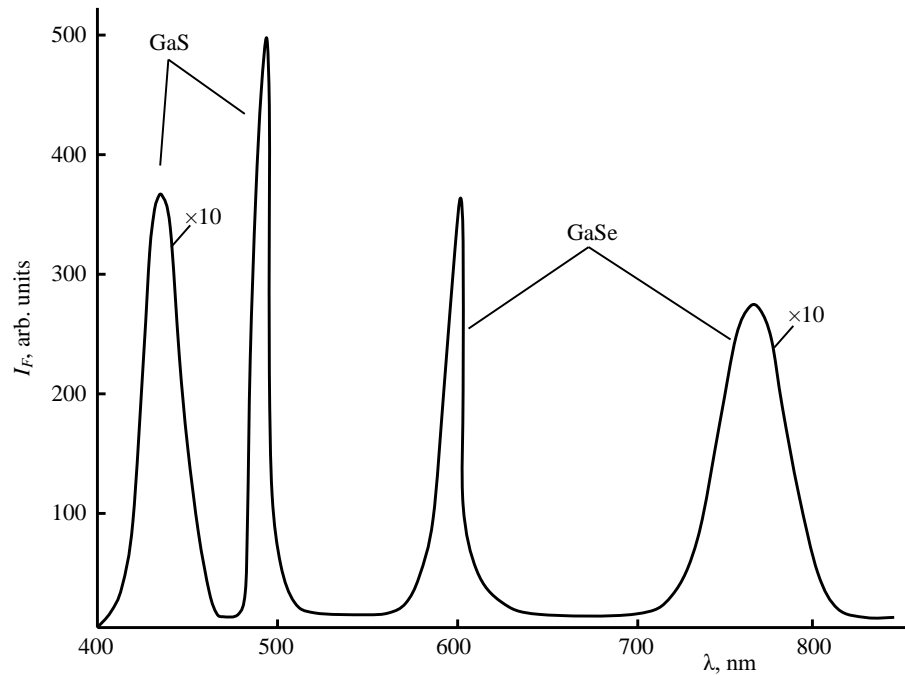


Рис. 3.4.3. Спектр излучения гетероструктуры GaS-GaSe при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega=2,34$ эВ).

Следует отметить, что интенсивная линия излучения с длиной волны 490 нм ($\hbar\omega=2,53$ эВ) связана с непрямыми переходами на краю фундаментального поглощения. Об этом также свидетельствуют данные, полученные нами из спектра поглощения GaS. Слабая высокоэнергетическая линия излучения с энергией $\hbar\omega=3,00$ эВ, обусловлена прямыми оптическими переходами [220].

Как видно из рисунка 3.4.3, интенсивность линий излучения в GaS, связанных с непрямыми оптическими переходами, на один порядок превышает интенсивность линий излучения, связанных с прямыми оптическими переходами. На наш взгляд, это обусловлено процессом самопоглощения, часто встречающемся в полупроводниках с непрямыми запрещенными зонами [226]. GaS-полупроводник с непрямой запрещенной зоной. Однако его зона проводимости имеет прямую долину, расположенную на 0,07 эВ выше дна самой низкой долины. Можно, возбуждая электроны в обе долины, получить, таким образом,

прямую и непрямую излучательную рекомбинацию. Несмотря на то, что электроны будут быстро релаксировать к наинизшим энергиям, т.е. в непрямую долину, и, несмотря на сильное поглощение фотонов с высокой энергией при прямых переходах, в очень тонких образцах можно обнаружить некоторую долю высокоэнергетического излучения, особенно при лазерном возбуждении. Наблюдение прямых переходов при таких неблагоприятных условиях возможно только из-за относительно высокой вероятности для прямых переходов.

На рисунке 3.4.4 показана зависимость интенсивности люминесценции в GaS от интенсивности возбуждения в максимуме $\lambda=490$ нм. Как видно из рисунка при двухфотонном возбуждении ход кривой в этой области мог быть описан в виде $I_{\text{люм.}} = I_{\text{лаз.}}^{2.5}$ (рис. 3.4.4, кривая 1).

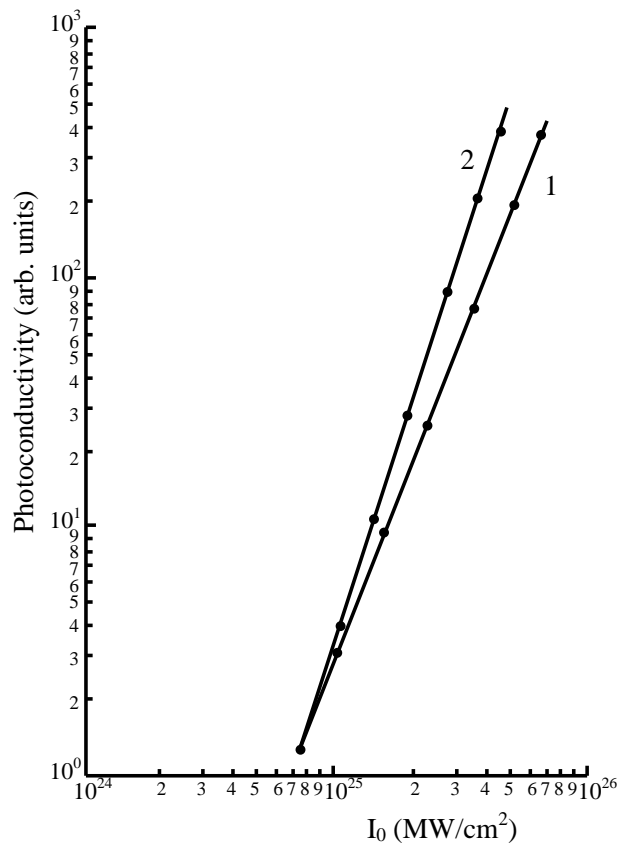


Рис. 3.4.4. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения в GaS (для линии с максимумом $\lambda=490$ нм) при 2-х(кривая1) и 3-х фотонном (кривая 2) возбуждении.

На рисунке 3.4.5 представлен спектр люминесценции гетероструктуры GaS-GaSe при возбуждении первой гармоникой Nd:YAG-лазера, с энергией кванта $\hbar\omega = 1.17$ эВ. Как видно из рисунка, при трехфотонном возбуждении GaS наблюдается только характерное излучение с максимумом $\lambda = 490$ нм. Не вызывает удивления тот факт, что при 2-х и 3-х фотонном возбуждении наблюдается одна и та же линия излучения с максимумом $\lambda = 490$ нм. Это обусловлено, тем, что если процесс генерации неравновесных носителей зависит только от частоты и интенсивности лазерного излучения, то дальнейшие процессы движения и рекомбинации носителей в большинстве случаев практически не зависят от того, каким излучением эти носители освобождены.

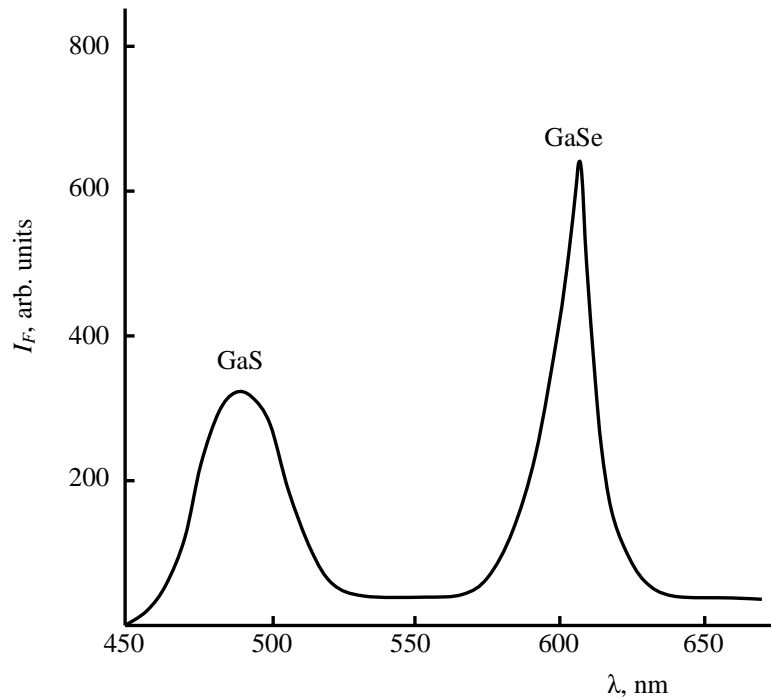


Рис. 3.4.5. Спектр люминесценции гетероструктуры GaS-GaSe при возбуждении первой гармоникой Nd:YAG-лазера, с энергией кванта $\hbar\omega = 1.17$ эВ.

Известно, что вероятность однофотонного процесса пропорциональна первой степени интенсивности лазерного излучения:

$$W^{(1)} = \sigma^{(1)}(\omega)I, \quad (3.4.1)$$

где $\sigma^{(1)}(\omega)$ – эффективное сечение, I – интенсивность лазерного излучения.

В отличие от однофотонных, вероятность многофотонных процессов зависит от интенсивности излучения нелинейно (степенным образом):

$$W^{(k)} = \sigma^{(k)}(\omega)I^{(k)}, \quad (3.4.2)$$

где k – число фотонов, участвовавших в многофотонном процессе [227].

Поэтому интенсивность люминесценции при трехфотонном возбуждении должна быть, намного меньше, чем при двухфотонном, что и наблюдается в эксперименте. Кроме того, как видно из сравнения рис. 3 и 5 полуширина линии излучения при трехфотонном поглощении, в 2 раза больше чем при двухфотонном и составляет 60 нм. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения носит характер $I_{\text{люм.}} = I_{\text{лаз.}}^3$ (рис. 3.4.4, кривая 2).

Таким образом, появление люминесценции при возбуждении лазерным светом с энергией кванта $\hbar\omega = 1,17$ эВ, в 3 раза меньше, чем ширина запрещенной зоны исследуемого вещества и ход зависимости люминесценции от интенсивности возбуждения, свидетельствуют о наличии процесса трехфотонного поглощения в GaS [228].

Линия излучения с максимумом $\lambda = 607$ нм, возникающая при двухфотонном возбуждении в GaSe идентична, обнаруженной при однофотонном возбуждении. Однако интенсивность излучения намного слабее, чем при однофотонном возбуждении. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения такая же, как при двухфотонном возбуждении GaS, носит квадратичный характер.

По данным работы [222], по измерению величины концентрации носителей, созданных при двухквантовом возбуждении можно оценить, что при интенсивностях света лазера $I_1 = 10$ МВт/см² трехквантовый процесс поглощения создает $5 \cdot 10^{12}$ см⁻³ носителей.

Заключение к главе III

1. В кристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ под действием лазерного излучения обнаружено нелинейное поглощение. Показано, что двухфотонная фотопроводимость является прямым методом обнаружения явления двухфотонного поглощения. Экспериментально исследованы люкс-амперные характеристики фотопроводимости и кривые релаксации неравновесных носителей, генерированных лазерным светом. Определена величина коэффициента двухфотонного поглощения ($k^{(2)} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), концентрация неравновесных носителей ($\Delta n = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Показано, что значительное увеличение концентрации приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей.
2. Экспериментально исследованы спектры люминесценции и зависимость люминесценции от интенсивности возбуждения в кристаллах GaS при воздействии импульсного Nd:YAG-лазера. Наблюдаемые максимумы при 415 нм и 490 нм объясняются наличием непрямых и прямых переходов на краю собственного поглощения. Показано, что регистрируемое в GaS ($E_g = 2,53 \text{ эВ}$) излучение 2-й гармоники ($\hbar\omega = 2,34 \text{ эВ}$) неодимового лазера связано с двухквантовым поглощением, а люминесценция, возникающая под действием 1-й гармоника
3. Экспериментально исследовано рекомбинационное излучение в гетероструктурах GaS-GaSe при двух и трехфотонном возбуждении импульсами Nd:YAG-лазера. Показано, что наблюдаемые максимумы с длинами волн 415 нм и 490 нм в спектре люминесценции GaS-GaSe, обусловлены наличием прямых и непрямых переходов на краю фундаментального поглощения GaS, а максимумы излучения с длинами 607 нм и 760 нм, связаны с оптическим переходом зона-зона и глубоким примесным уровнем в GaSe. Было определено отношение коэффициента двухквантового к коэффициенту трехквантового поглощения, которое оказалось равным $\sim 10^4$. По-нашему мнению использование многофотонного поглощения для исследования эпитаксиальной гетероструктуры GaS-GaSe может быть также успешно применено для исследования многослойных эпитаксиальных гетероструктур, таких как GaSe-InSe, GaS-InSe, GaS_xSe_{1-x} и т.д.

ГЛАВА IV. О РОЛИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ В ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Введение

Как мы знаем, лазерное излучение обладает высокоэнергетическим электромагнитным полем, которое значительно превышает электрические поля внутри атома E_a ($E_a \sim 10^9$ В/см). Когда лазерный луч с энергией E , за время τ (длительность импульса) сфокусирован в пятно на площадь S , то образуется плотность потока энергии:

$$q = \frac{E}{S\tau}.$$

Плотность потока энергии можно увеличить за счет повышения энергии пучка или уменьшения длительности импульса. Технически возможно создание в лазерном луче энергии $\sim 10^3$ Дж за время менее пикосекунды (10^{-12} с), хотя уже существуют лазеры с энергией в несколько мегаджоулей ($\sim 10^6$ Дж) и длительностью фемтосекунды (10^{-15} с) и аттосекунды (10^{-18} с). Уменьшение площади фокусного пятна ограничено дифракцией и его площадь приблизительно составляет квадрат длины волны лазера (λ для видимой области света $\sim 10^{-8}$ см²). Таким образом, лазеры, сфокусированные в пятно такой площади, могут давать плотность потока энергии $\sim 10^{28}$ Вт/см² ($E \sim 100$ кДж, $S = 10^{-8}$ см², $\tau \sim 10^{-15}$ с). Интенсивность излучения лазера, у которого напряженность электрического поля в луче сравнима с внутриатомной, достигает $6,9 \cdot 10^{16}$ В/см². Соответственно единицами измерения для них являются 1 В/Å = 10^8 В/см, 1 Тераватт (1 ТВт) = 10^{12} Вт, 1 Петаватт (1 ПВт) = 10^{15} Вт. Для представления того, о каких потоках энергий идет речь, напомним, что поток Солнечной энергии на поверх-

ность Земли в среднем составляет $\sim 1,4 \times 10^{-2}$ Вт/см². При потоках энергии $10^6 \div 10^7$ Вт/см², твердые тела плавятся и испаряются, а при потоках энергии $10^{10} \div 10^{11}$ Вт/см², происходит электрический пробой газов и образуется плазма. Лазерный луч с потоком энергии $\sim 10^{14}$ Вт/см², применяется для нагрева плазмы до температуры в десятки и сотни миллионов градусов и инициирования в ней термоядерной реакции. Это совершенно новая область исследований, где возможны новые явления, выходящие за рамки нашего сегодняшнего понимания природы. Это свойство лазерного излучения нашло широкое применение в различных научных и технических областях.

Исследование неравновесных электронных явлений в совершенных кристаллах при столь высоких концентрациях носителей, генерированные лазерным светом представляет совершенно новую область физики полупроводников. Благодаря большой мощности современных квантовых генераторов удается создавать исключительно высокие плотности неравновесных носителей тока, вплоть до $10^{18} - 10^{20}$ см⁻³. Эти исследования особенно интересны тем, что появляется возможность изучения ряда тонких эффектов, обусловленных взаимодействием между носителями заряда, и, в частности, коллективные эффекты в системе экситонов большой плотности.

В данной главе рассматриваются различные физические явления, связанные неравновесными электронными процессами, возникающих в полупроводниковых соединениях A^I, B^{III} и C^{VI} при лазерном возбуждении.

4.1. Примесная фотопроводимость монокристаллов CuIn₅S₈

Полупроводниковое соединение CuIn₅S₈, обладающее со структурой шпинели, является многообещающим кандидатом для фотоэлектрических применений, главным образом из-за его запрещенной зоны, которая хорошо соответствует солнечному спектру, к тому же некоторые исследования по характеристикам фотоэлектрической проводимости CuIn₅S₈ показали хорошую стабильность выходного сигнала в фотокаталитических реакциях расщепления во-

ды для получения водорода.

Монокристаллы CuIn_5S_8 были выращены методом медленного охлаждения, позволяющие поддерживать постоянный градиент температуры вдоль длины ампулы. Согласно полученным свойствам, удельное сопротивление кристаллов сильно зависит от степени ухудшения стехиометрического состава шихты. Кристаллы одной группы, имеющие внутри вакансии атомы серы и не обладающие фоточувствительностью являлись низкоомными, по сравнению кристаллов другой группы, выращенных в парах атомов серы, обладающие высокой фоточувствительностью. Поэтому исследование фотоэлектрических свойств применяется к кристаллам 2-й группы. При температуре 300К, удельное сопротивление исследованных кристаллов 2-й группы составляли ($\sigma \sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Исследования диаграммы состояния $\text{CuInS}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ показали, что при 25 мол % In_2S_3 на линии солидуса наблюдался максимум, свидетельствующий об образовании химического соединения $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$, плавящегося конгруэнтно при 1085 °С, а при 65 мол % In_2S_3 в системе обнаружено второе конгруэнтно плавящееся (1090 °С) соединение с формулой CuIn_5S_8 . Соединение $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при 800 °С имеет модификационный переход. Соединение же CuIn_5S_8 не имеет полиморфизма [229]. В работе [230] показано, что они обладают высокой фотопроводимостью в широкой спектральной области.

Однако, исследование спектральной зависимости примесной фотопроводимости как метод определения энергетического спектра примесей, обладает также некоторыми особенностями, усложняющими его использование. Характер спектральной зависимости примесной фотопроводимости определяется не только энергией ионизации уровня, но и вероятностями оптических переходов между этим уровнем и зоной.

На образцы, вырезанные из монокристаллического слитка выращенного методом Бриджмена и обработанного механической шлифовкой и полировкой, наносились контакты из серебряной пасты и аквадага, которые создают омиче-

ский контакт с данным материалом.

Фоточувствительность образцов позволила провести измерения на постоянном токе немодулированным светом. Типичные спектры примесной фотопроводимости при 300 К для $CuIn_5S_8$ приведены на рисунке 4.1.1 (кривая 1).

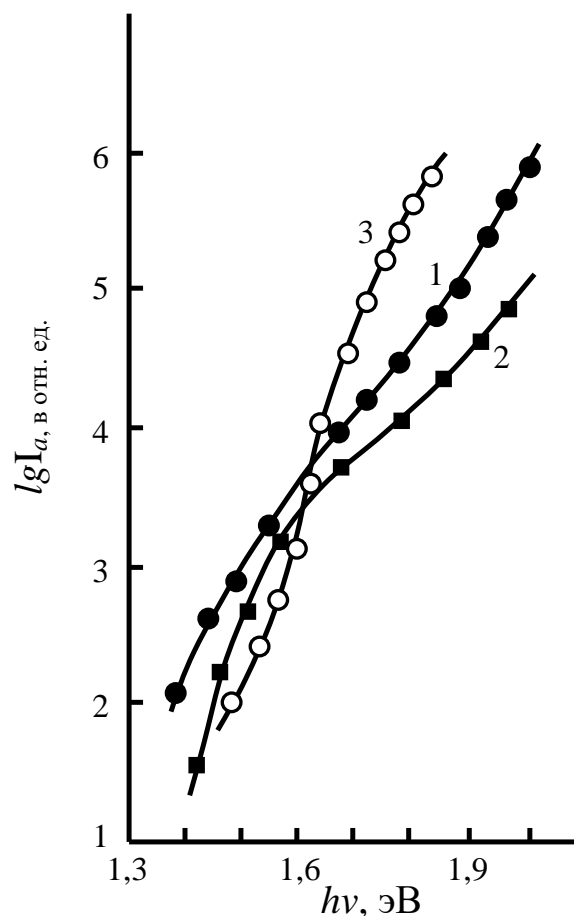


Рис. 4.1.1. Спектры примесного фототока $CuIn_5S_9$ (в отн. ед.): 1 – 300 К; 2 – 86 К (сразу после засветки собственным светом); 3 – 86 К (после трехкратного сканирования спектра при $h\nu < 1,2$ эВ).

Длинноволновая граница фотопроводимости в разных образцах расположена при $h\nu = 0,6 \div 0,8$ эВ. Эта величина согласуется с энергией активации примесных уровней, определенной из температурной зависимости электропроводности [231]. Вид спектров фотопроводимости показывает, что фотоактивными являются, по-видимому, близко расположенные глубокие локальные уровни, которые сконцентрированы вблизи одного уровня. Люкс-амперные ха-

рактические характеристики всех исследуемых образцов, снятые при 300 К, были линейными. Из этого следует, что глубоколежащие уровни в $CuIn_5S_8$ заполнены частично.

Действительно, при подсветке образцов собственным светом вид спектров практически не изменяется, а величина фотоответа возрастает на 15 – 25 %. При низких температурах спад собственной фотопроводимости становится медленным и измерения фотопроводимости можно проводить только при стационарном освещении и медленном сканировании спектра. Существенного изменения длинноволновой границы фотопроводимости при уменьшении температуры не происходит (рис. 4.1.1, кривая 2). Неоднократное сканирование спектра в области $h\nu < 1,2$ эВ, после освещения образца собственным светом, приводит к последовательному уменьшению фотоответа. Вид спектра при этом практически не изменяется (рис. 4.1.1, кривая 3). Длительная выдержка образцов в темноте или же освещение примесным светом приводит к практически полному исчезновению примесной фотопроводимости. Это свидетельствует о том, что в монокристаллах $CuIn_5S_8$ имеет место индуцированная примесная фотопроводимость. Существование индуцированной фотопроводимости показывает, что в $CuIn_5S_8$ плотность глубоких уровней велика [232].

4.2. О механизме рекомбинации неравновесных носителей тока в монокристаллах $CuIn_5S_8$.

Анион-катионные вакансии в кристаллической структуре полупроводниковых соединений типа $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$ играют большую роль в формировании физических свойств. В частности, выявленное сильно-люминесцирующее свойство монокристаллов $AgIn_5S_8$ связано с рекомбинацией неравновесных носителей тока донорно-акцепторными уровнями, обусловленными вакансиями анионов и катионов кристаллической структуры [255, 256]. Подобные особенности рекомбинации неравновесных носителей тока могут быть обнаружены также и в других представителях данного типа соединений, в таких как $CuIn_5S_8$.

Синтез соединения $CuIn_5S_8$ проводился прямым сплавлением элементарных компонентов взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевых ампулах. Процесс синтеза проводился с учетом того, что в соединении присутствовала сера, обладающая высоким давлением насыщенных паров, значение которого резко повышается при температурах превышающих $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ампула с шихтой помещалась в полость печи таким образом, чтобы часть ампулы располагалась вне полости печи. После этого температура поднималась до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры производилось со скоростью $\sim 50\text{ K/час}$. По мере повышения температуры часть серы концентрировалась в холодном конце ампулы. Таким образом, при достижении конечной температуры необходимой для образования соединения $CuIn_5S_8$ ($1087\text{ }^{\circ}\text{C}$) основная часть серы была сосредоточена в холодном конце ампулы в жидком состоянии, и только небольшая ее часть вступала в реакцию образуя соединение. По мере реакции ампула поэтапно вводилась в печь создавая условия для подачи новых порций серы вступающей в реакцию. В конечном итоге вся ампула оказалась в области высоких температур. После этого она выдерживалась при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение трех часов и подвергалась вибрации.

Монокристаллы $CuIn_5S_8$ выращивались методом медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры со скоростью $0,4\text{ K/час}$. На полученных монокристаллах проводили рентгеноструктурный анализ.

Для измерения ТСТ, исследуемый образец в криостате охлаждался до достаточно низких температур, при которых производилось оптическое возбуждение носителей заряда. Затем при увеличении температуры со скоростью $0,23\text{ K/сек}$ создаются условия для перехода носителей из возбужденного состояния в равновесное и регистрируется ток, вызванный релаксационным процессом этого перехода. Для выяснения механизма рекомбинации неравновесных носителей при высоких уровнях оптического возбуждения, были проведены исследования фотопроводимости монокристаллических образцов $CuIn_5S_8$ при возбуждении лазерным излучением.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что монокристаллы

$CuIn_5S_8$ обладают кубической структурой «нормальной» шпинели с параметрами элементарной ячейки равным $(10,620 \pm 0,005) \text{ \AA}$.

Кривые термостимулированного тока в области температур (77÷400) К при разных уровнях оптического возбуждения представлены на рисунке 4.2.1. На всех кривых наблюдается один максимум при $T=249$ К.

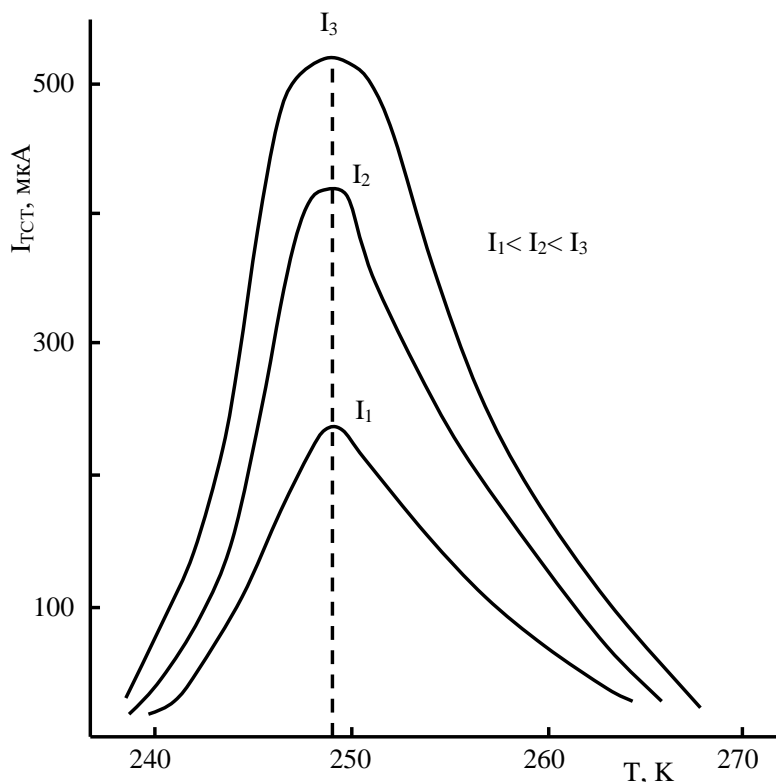


Рис. 4.2.1. Кривые термостимулированного тока в области температур (77÷400) К при разных уровнях оптического возбуждения.

Для определения глубины залегания энергетических уровней использовалось выражение [257]:

$$E_t = \frac{kT_m^2}{T_2 - T_m}, \quad (4.2.1)$$

где T_2 – температура при которой ТСТ уменьшается вдвое от максимальной.

Эффективное сечение захвата электронов вычисляется по формуле:

$$S_r = \frac{bE}{v_k kT_m^2 n_m}, \quad (4.2.2)$$

где $v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ – тепловая скорость, n_m – концентрация носителей, вычисляемая по площади ограниченной кривой ТСТ, b – скорость нагрева.

Проведенные расчеты показали, что глубина залегания уровней прилипания от дна зоны проводимости составляет 0,16 эВ. Концентрация электронов, рассчитанных по площади кривой ТСТ составляет $\sim 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Эффективное сечение захвата носителей $S_r \approx 10^{-22}$ см², следовательно, центры захвата носителей являются отталкивающими.

На рисунке 4.2.2, а приведена кривая релаксации неравновесной фотопроводимости кристаллов $CuIn_5S_8$ при средней интенсивности возбуждения ($I \sim 1 \cdot 10^{23}$ кв·см⁻²·с⁻¹). Как видно, наблюдается наличие в кристалле центров быстрых и медленных рекомбинаций. Время релаксации быстрых центров составляет 400 мкс. В зависимости амплитудных значений фототока от интенсивности света лазера ($\lambda = 0,535$ мкм), в монокристаллах $CuIn_5S_8$ при 300 К (рис. 2), наблюдается зависимость типа $\Delta\sigma \sim I^\alpha$, где $\alpha = 0,5$. Это известный случай бимолекулярной рекомбинации. Небольшое увеличение наклона ЛАХ при достаточно больших интенсивностях, по видимому, связано с локальным нагревом образца в поле световой волны [258].

Из кривых ТСТ установлено, что глубина залегания от дна зоны проводимости уровней прилипания составляет 0,16 эВ, а центры захвата электронов являются отталкивающими. Неравновесные носители заряда рекомбинируют через быстрые и медленные уровни, а фототок пропорционален квадратному корню из интенсивности света. Механизм быстрой рекомбинации соответствует случаю бимолекулярной рекомбинации.

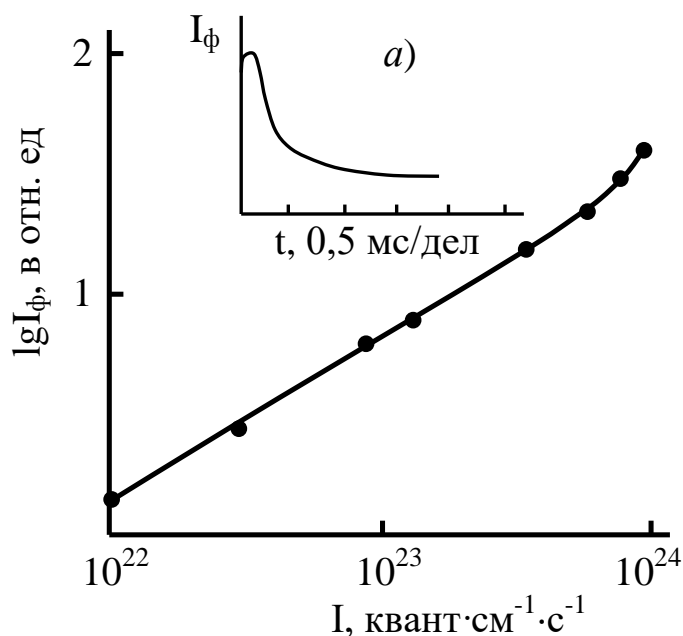


Рис. 4.2.2. Кривые термостимулированного тока в области температур (77÷400) К при разных уровнях оптического возбуждения.

4.3. Люминесценция и фотопроводимость CdS при многофотонном возбуждении

Широкозонный полупроводник сульфид кадмия (CdS) уже долгое время применяется в приложениях оптоэлектроники, в частности, как рабочая среда оптоэлектронных излучателей, одноэлектронных транзисторов, дисплеев на квантовых точках, лазеров, наноэлектронике, преобразователях солнечной энергии и др. [259–266]. Эволюция фотоиндуцированных электронов и дырок, а следовательно, люминесценция и кинетика релаксации неравновесных носителей сильно зависит от параметров возбуждения и характеристик образца. Так, концентрация носителей, генерированных лазерным излучением могут варьироваться в широком пределе при многофотонном возбуждении. В данной работе экспериментально исследовалось люминесценция и фотопроводимость тонких пленок CdS при многофотонном возбуждении.

На рисунке 4.3.1 представлены спектры люминесценции тонких пленках

CdS при однофотонном возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 355$ нм. Как видно из рисунка в спектре люминесценции наблюдаются две узкие линии излучения, коротковолновый, с максимумом $\lambda = 485$ нм (а) и длинноволновый (б) с максимумом $\lambda = 853$ нм. Полуширина линии излучения соответственно равны 50 \AA^0 и 15 \AA^0 .

При двух и трехфотонном возбуждении 2-ой ($\lambda = 532$ нм) и 1-ой гармоникой ($\lambda = 1060$ нм) Nd:YAG-лазера в спектре люминесценции тонких пленок CdS отсутствует коротковолновая линия излучения с максимумом $\lambda = 485$ нм. Длинноволновая линия излучения с максимумом $\lambda = 853$ нм имеющие место при двух и трехфотонном возбуждении становится похожим, наблюдаемых при однофотонном возбуждении (рис.4.3.1, б).

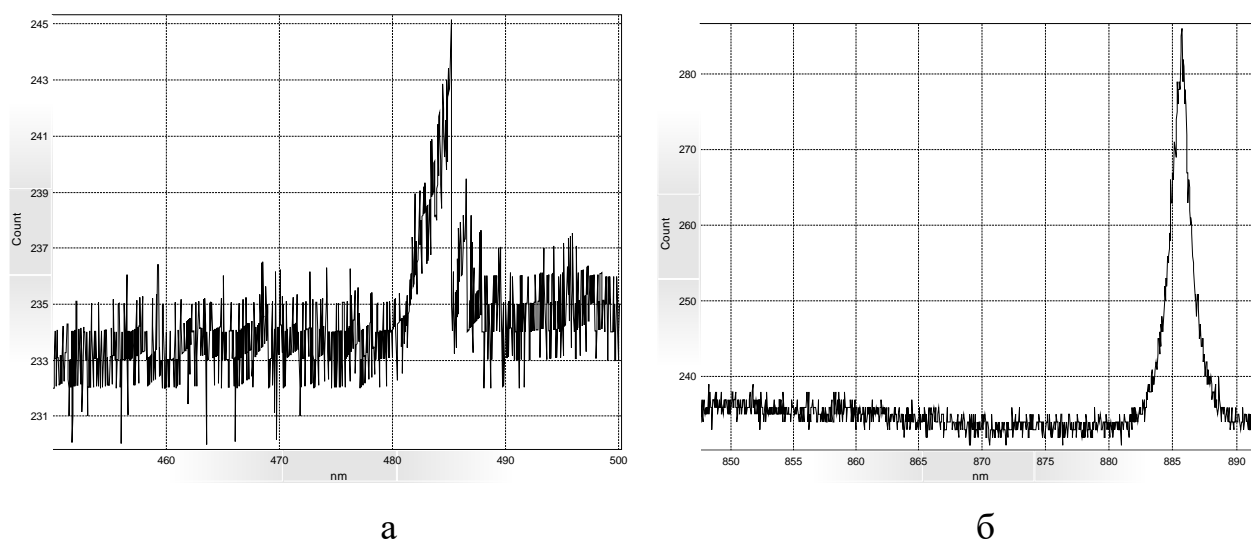


Рис.1. Спектр излучения тонких пленок CdS при однофотонном возбуждении 3-ой гармоникой Nd:YAG-лазер ($\lambda = 355$ нм).

В низкоомных образцах при двухфотонном возбуждении наблюдается широкая полоса (полуширина $\sim 160 \text{ \AA}^0$) излучения на той же длине волны $\lambda = 853$ нм (рис. 4.3.2).

Одновременно с исследованием люминесценции на тех образцах изучалась кинетика фотопроводимости. На рисунке 4.3.3 представлены кинетика релаксации фототока неравновесной фотопроводимости тонких пленок CdS при однофотонном возбуждении 3-ой гармоникой Nd:YAG-лазер ($\lambda = 355$ нм).

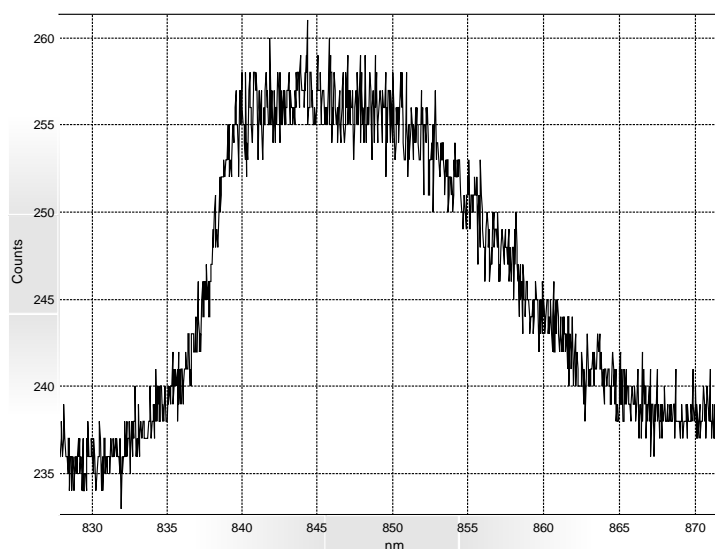
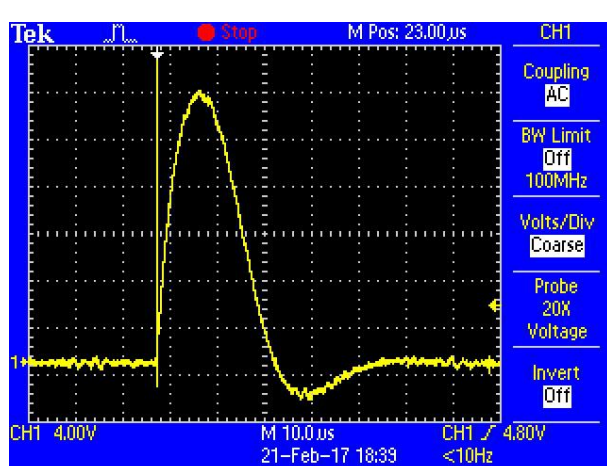
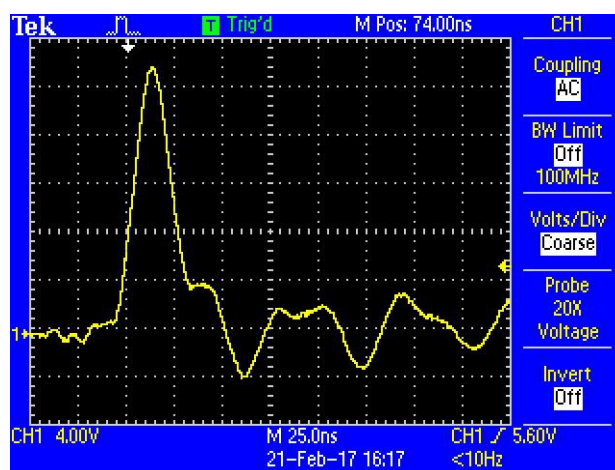


Рис.4.3.2. Спектр излучения низкоомных тонких пленок CdS при однофотонном возбуждении 3-ой гармоникой Nd:YAG-лазер ($\lambda = 355$ нм).



а



б

Рис 4.3.3. Кинетика фототока при возбуждении тонких пленок CdS при однофотонном возбуждении 3-ой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 355$ нм).

Как видно из рисунка, кинетика фототока состоит из двух составляющих, прямая линия и кривая релаксации с полушириной ~ 12 мкс (а).

Анализ ультракороткого составляющего в пикосекундном интервале показал, что прямая линия представляет собой осциллограмму со временем релаксации ~ 25 наносекунд (б). Как показали экспериментальные результаты при двух и трехфотонном возбуждении ультракороткая релаксация фототока отсутствует.

По нашему мнению коротковолновая линия излучения $\lambda = 485$ нм, наблюдаемая при однофотонном возбуждении в тонких пленках CdS обусловлено с излучением свободных экситонов.

Наличие голубой полосы излучения, связанная с люминесценцией свободных экситонов в кристаллах CdS под действием обычных источников света ранее была указана в многочисленных работах [264, 268, 269]. Об этом также свидетельствует наблюдение ультракороткого составляющего в кривых релаксации фототока. Как правило, в полупроводниках время жизни экситонов составляет несколько наносекунд [270-273].

Длинноволновая линия излучения $\lambda = 853$ нм, по-видимому обусловлен с излучательной рекомбинацией свободных электронов с дырками, захваченными на примесные уровни.

При сопоставлении спектров люминесценции CdS, вызванных двух и трех фотонным возбуждением со спектрами однофотонного возбуждения обращает на себя внимание отсутствие в спектрах люминесценции двух и трехфотонного возбуждения линии свободного экситона $\lambda = 485$ нм. Аналогичные особенности наблюдается и в кинетике релаксации фотопроводимости. В отличие от однофотонного возбуждения, в кривых релаксации фототока при двух и трехфотонном возбуждении отсутствует ультракороткий участок, связанный со свободными экситонами.

По нашему мнению отсутствие линии свободного экситона при двух и трехфотонном объемном возбуждении может быть связано с тем, что вероятность многофотонных процессов быстро уменьшается по мере увеличения кратности процесса (при заданной интенсивности излучения). Отношение вероятности n -фотонного вынужденного процесса к вероятности $(n-1)$ – фотонного процесса по порядку величины равно $(E/E_a)^2$, где E -напряженность поля исходной световой волны, E_a -напряженность внутриатомных полей. В полупроводниках при однофотонном поглощении коэффициент фундаментального поглощения у края полосы поглощения $\alpha^{(1)} \sim 10^4-10^5$ см⁻¹, тогда как при двухфотонном поглощении $\alpha^{(2)} \sim 10^{-2}$ см⁻¹, а при трехфотонном возбуждении $\sim 10^{-8}$ см⁻¹,

что затрудняет наблюдения при комнатной температуре экситонной люминесценции и фотопроводимости при двух и трехфотонном возбуждении. Кроме того, известно, что излучательный распад свободного экситона является маловероятным процессом, так как экситонов с волновым вектором, равным волновому вектору излучаемого фотона, сравнительно мало. Взаимодействие с поверхностью и дефектами может облегчить процесс распада. Таким образом, эта линия генерируется преимущественно в поверхностной области, малой по сравнению со всем объемом образца, откуда идет излучение экситона. Кроме того, экситонная линия испытывает сильную реабсорбцию и в таких условиях наблюдение экситонной линии становится затруднительным. Если в высокоомных образцах при двух и трехфотонном возбуждении отсутствует линия свободного экситона, то в сильно легированных образцах (см. рис.2) вообще не наблюдается люминесценции в голубой области, что свидетельствует об отсутствии экситонов. Последнее, по-видимому, связано с наличием в этих образцах эффекта экранирования кулоновского взаимодействия неравновесных электронно-дырочных пар равновесными носителями тока [274].

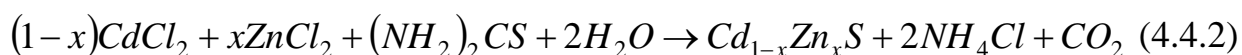
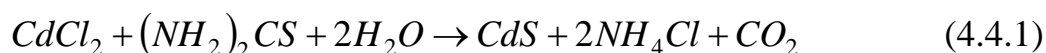
4.4. Некоторые особенности фотопроводимости и люминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ при высоком уровне оптического возбуждения

Сульфиды кадмия, цинка и их твердые растворы благодаря своим оптическим, фотолюминесцентным и фоточувствительным свойствам являются перспективными материалами для полупроводниковой оптоэлектроники. Они широко применяются в оптоэлектронной технике в качестве люминесцентных экранов, сцинтилляционных датчиков, фотоприемников, элементов конструкций лазеров. Эти прямозонные полупроводники, обладая высокой эффективностью излучения, охватывают весь диапазон спектра от ультрафиолетовой до ИК области. Сульфид кадмия (CdS) широко используется в комбинации с другими полупроводниками для создания различных устройств на гетеропереходах, в

частности квантово-каскадных лазеров, солнечных батарей и фотоприёмников. На основе монокристаллов CdS созданы приборы для регистрации элементарных частиц и гамма-излучения. Сульфид кадмия получил широкое распространение также в нанoeлектронике [275-279].

Исследованы фотопроводимость и люминесценция тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ на их основе, полученных методом химической пульверизации с последующим пиролизом, при лазерном возбуждении.

Тонкие пленки CdS и твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$ были получены методом химической пульверизации с последующим пиролизом. Этот метод обеспечивает осаждение при умеренных температурах достаточно совершенных пленок на больших площадях, обладающих более сильной адгезией, высокой механической прочностью по сравнению с пленками, полученными другими способами. При этом использовался водный раствор хлорида кадмия $CdCl_2$, тиомочевины $(NH_2)_2CS$ и хлорида цинка $ZnCl_2$. Концентрация хлорида кадмия и тиомочевины составляла 0.5 mole/l в пропорции 1:1, а концентрация $ZnCl_2$ изменялась в зависимости от содержания цинка в твердом растворе $Cd_{1-x}Zn_xS$. Пленки CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$ образовались при помощи пиролитического разложения распыленных частиц на поверхности подложки согласно следующим реакциям:



Температура подложки (химические очищенные стеклянные подложки) составляла ~ 400 °C и измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, фиксированной на поверхности подложки. Скорость пульверизации раствора поддерживалась ~ 5 мкм/мин, что обеспечивало скорость роста пленок ~ 50 nm/min. Толщина пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла ~ 10 мкм. Площадь исследованных пленок была равна $0,5$ см².

Пленки CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$ облучались импульсами жидкостного лазера (dye laser). Мощность лазерного импульса составляла 120 кВт, а длительность 3 нс с частотой повторения импульса 20 Гц. Интенсивность излучения изменялась калиброванными нейтральными фильтрами. Фотолюминесценция возбуждалась излучением азотного (N_2) лазера ($\lambda=337$ нм) с длительностью импульса ~ 1 нс и пиковой мощностью 2 МВт. Лазерный луч направлялся под маленьким углом ($\sim 20^\circ$) к поверхности пленки, а люминесценция регистрировалась со стороны освещенной лазером поверхности образца. Спектры люминесценции анализировались при помощи монохроматора (JOBIN-YVON) с дифракционной решеткой, имеющей дисперсию 2,4 нм/мм. Фотопроводимость тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ измерялась при возбуждении их жидкостным лазером. Область перестройки лазера охватила длины волн в интервале длин волн (473-547) нм. В качестве омических контактов для фотоэлектрических измерений использовались индиевые контакты, которые наносились на поверхность образцов вакуумным напылением. Систему регистрации фототока представляла нестационарная цифровая система (transient digitizersystem), которая включала запоминающий осциллограф (LeCroy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8).

На рисунке 4.4.1. представлены спектры фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ под действием лазерного излучения при $T=300$ К. Как видно из рисунка, спектры фоточувствительности тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0\div 0,30$) охватывают диапазон длин волн (490 – 520) нм [287].

Максимум фотопроводимости для тонких пленок CdS соответствует длине волны $\lambda = 511$ nm. С увеличением x , максимумы фотопроводимости твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ смещаются в сторону коротких длин волн от 511 nm ($x=0$) до 495 nm ($x=0,30$). На рисунке 4.4.2 в качестве примера представлены спектры фотопроводимости $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ для образцов с различными удельными сопротивлениями.

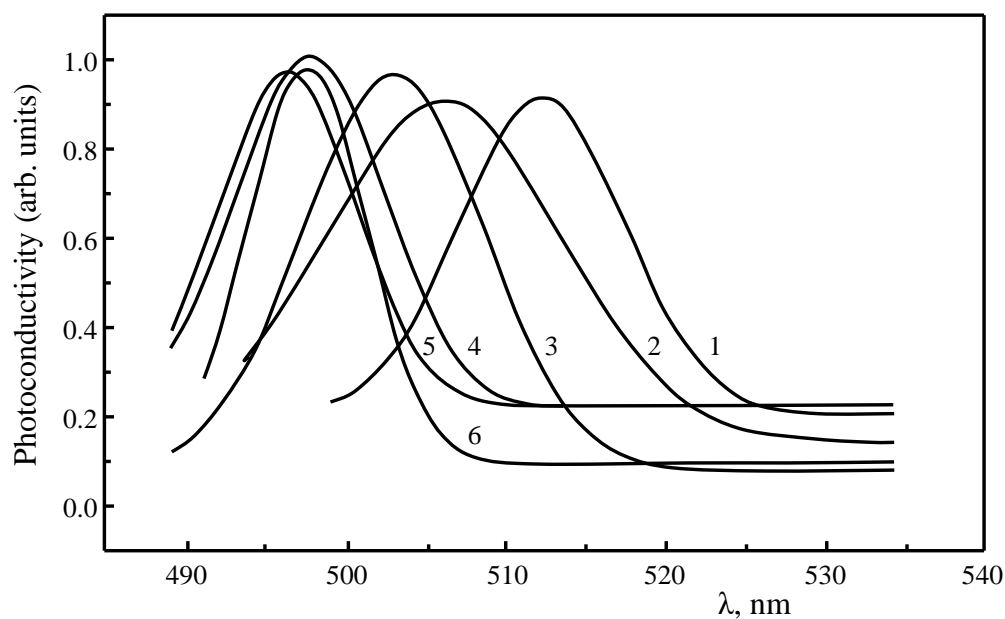


Рис. 4.4.1. Спектры фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ под действием лазерного излучения при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.25; 6 – 0.30. $T=300$ К.

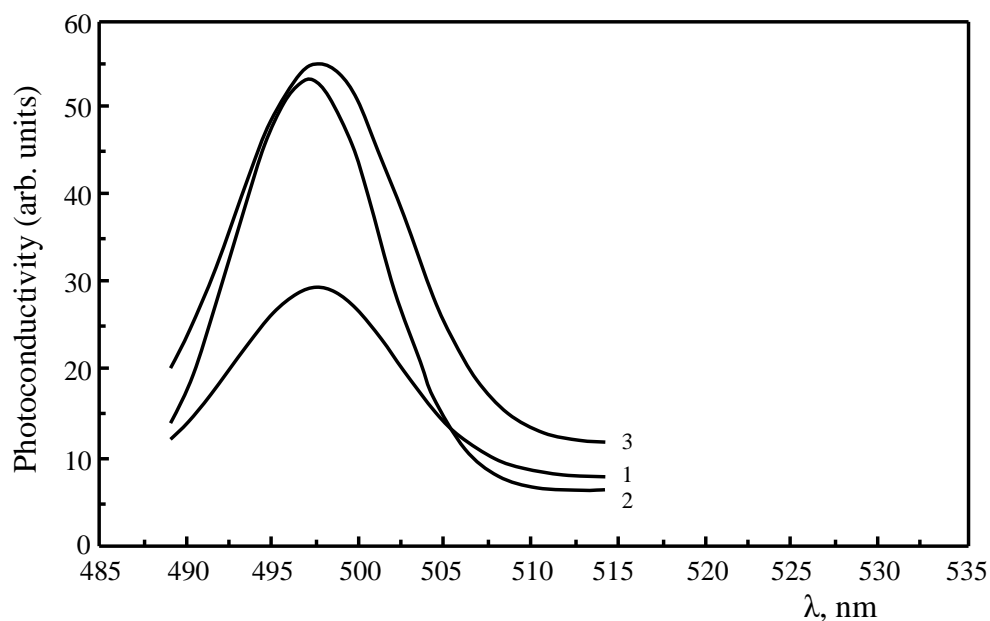


Рис. 4.4.2. Спектры фотопроводимости $Cd_{1-0.75}Zn_{0.25}S$ для образцов с различными электрическими сопротивлениями, ρ (Ohm·cm): 1 – $1.85 \cdot 10^6$; 2 – $6.4 \cdot 10^5$; 3 – $3.74 \cdot 10^5$.

Как видно из рисунка, изменение удельного сопротивления ~ 10 раз (от $1.85 \cdot 10^6 - 3.74 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) не влияет на положение и форму спектров фотопроводимости, а оказывает лишь влияние на их величину. Аналогичные особенности наблюдаются и для других составов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Зависимость фотопроводимости от интенсивности накачки для всех составов тонких пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ меняется линейно. Кривые релаксации фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ обычно состоят из двух составляющих, быстрой, со временем спадающим $\sim 1 \text{ мкс}$ и медленной простирающейся до 7 мкс и более (рис.4.4.3).

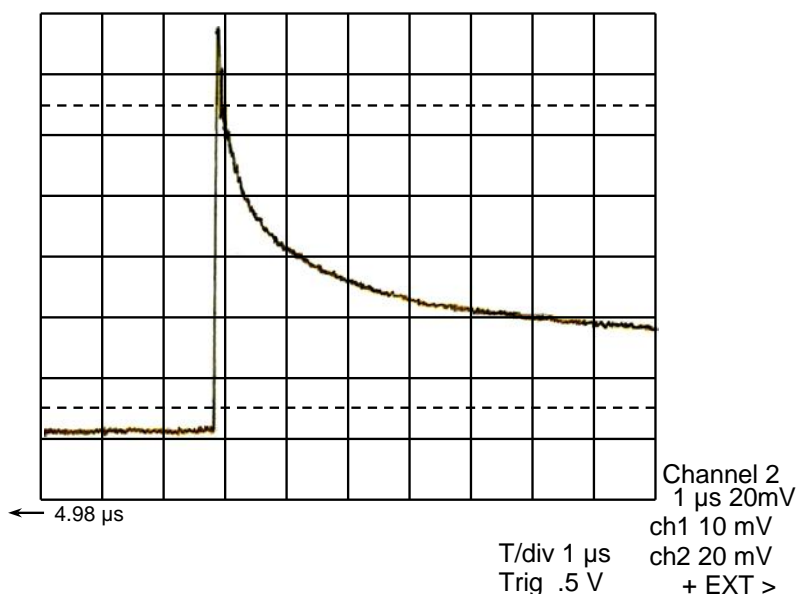


Рис. 4.4.3. Осциллограмма фотопроводимости тонкой пленки CdS.

На рисунке 4.4.4 представлены спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ под действием N_2 лазера при $T=80 \text{ К}$. Как и в случае спектров фотопроводимости, с увеличением содержания Zn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ спектры фотолюминесценции также сдвигаются в сторону коротких длин волн, но в отличие от спектров фотопроводимости, они охватывают более коротковолновую область спектра. Максимум фотолюминесценции тонких пленок CdS при $T=80 \text{ К}$ соответствует длине волны $\lambda = 499 \text{ нм}$. Кроме того по-

луширина линии излучения CdS в 2 раза меньше по отношению к линии фото-проводимости и составляет ~ 20 мЭВ.

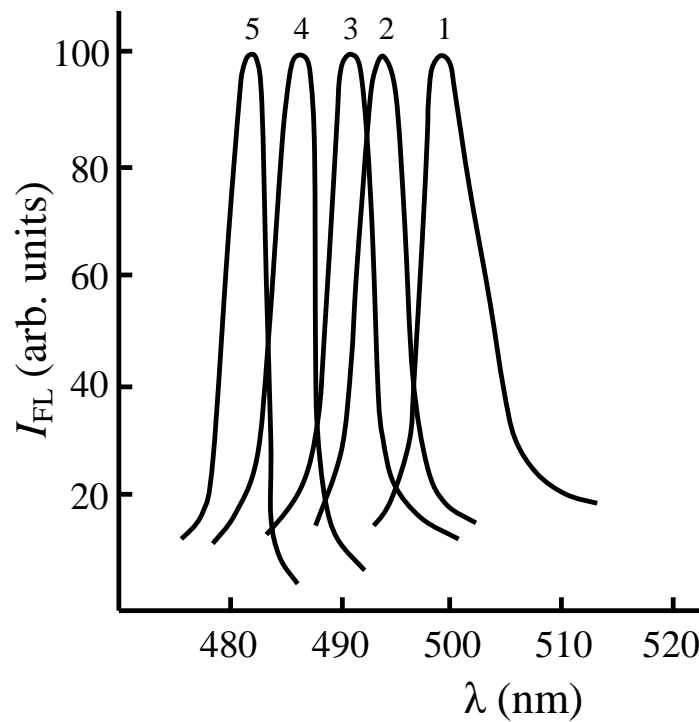


Рис. 4.4.4. Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ под действием лазерного излучения при различных значениях x : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15; 4 – 0.25; 5 – 0.30. $T=300$ К.

Особый интерес представляет исследования спектров фотолюминесценции тонких пленок CdS при различных интенсивностях возбуждения (рис.5,а). Как видно из рисунка, увеличение мощности накачки от 8 МВт/см^2 до 12 МВт/см^2 приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции. На рисунке 4.4.5,б представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции ($I_{\text{люм}}$) тонких пленок CdS в максимуме длины волны ($\lambda=499 \text{ нм}$), от интенсивности лазерного излучения $I_{\text{лаз}}$. Видно, что эта зависимость носит сублинейный характер, $I_{\text{люм}} \sim I_{\text{лаз}}^{3,5}$. Это свидетельствует о том, что при высоких уровнях оптического возбуждения в тонких пленках CdS происходит усиление света.

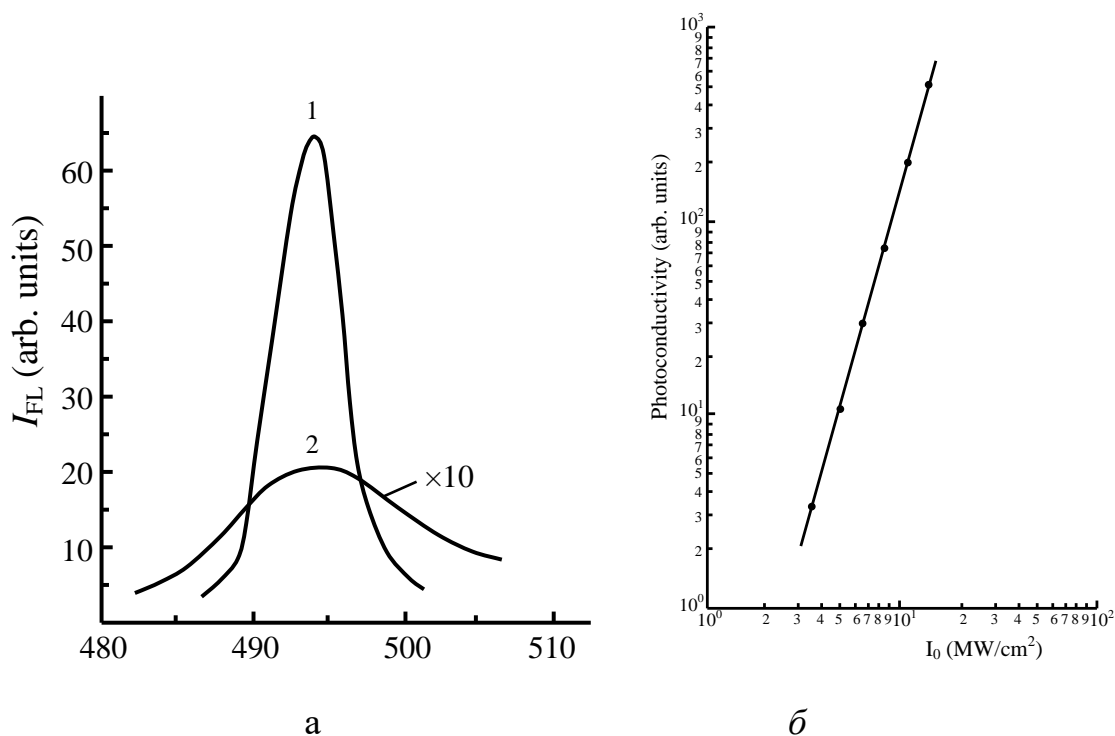


Рис. 4.4.5. а - Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS при двух интенсивностях возбуждающего лазерного излучения, $I_{\text{лаз}}$ (МВт/см²): 1 – 8; 2 – 12; б- Зависимость интенсивности фотолюминесценции ($I_{\text{люм}}$) тонких пленок CdS в максимуме длины волны ($\lambda = 499$ нм), от интенсивности лазерного излучения $I_{\text{лаз}}$.

Сопоставления спектров фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, с их спектрами поглощения показывает, что спектры фотопроводимости наблюдаемые при лазерном возбуждении, обусловлены прямыми переходами “зона-зона” [280]. Об этом также свидетельствует совпадение максимума фотопроводимости CdS с их шириной запрещенной зоны, который при 300 К равен 2.42 eV [281, 282]. Смещение спектров фотопроводимости в коротковолновую область длин волн с изменением состава x , находит свое объяснение на основании изменения E_g от состава x . Действительно, с увеличением содержания цинка в твердом растворе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, E_g растет, что приводит к смещению края полосы поглощения в сторону коротких длин волн. Особенности наблюдаемых в спектрах фотопроводимости $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в зависи-

мости от удельного сопротивления исследованных образцов показывает, что фотопроводимость обусловлена междузонным поглощением, а не влиянием примесей. Об этом также свидетельствует наличие быстрого канала рекомбинации в кривых релаксации фотопроводимости. Линейная зависимость фотопроводимости от накачки свидетельствует о линейном характере рекомбинационных процессов [283, 284].

Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ при 80 К по сравнению со спектрами фотопроводимости, измеренными при 300 К, расположены в коротковолновой области спектра. Это отличие, по-видимому, обусловлено с изменением ширины запрещенной зоны с температурой, $\frac{dE_g}{dT} = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}$. Известно, что сульфид кадмия, как и другие соединения A^2B^6 , является прямозонным полупроводником [285, 286]. Линейная зависимость фотопроводимости от накачки свидетельствует о линейном характере рекомбинационных процессов. При высоких уровнях оптического возбуждения в CdS наблюдается усиление, что позволяет предположить, что на их основе можно создать полупроводниковый лазер.

4.5. Сверхбыстрые фототоки в моноселениде индия при лазерном возбуждении

Тонкие пленки моноселенида индия (~10-30 мкм) были получены из массивных слитков слоистых кристаллов InSe, подобных по своей структуре к графиту, из которого получили графен. Согласно холловским измерениям, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей тока в направлении, параллельном оптической оси-с составляли $\rho \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = 700 \text{ см}^2 \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$. На свежесколотую поверхность образца методом термического испарения в вакууме был нанесен полупрозрачный слой из In. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер. Длительность лазерного импульса составляла 12 нс с максимальной мощностью ~12 МВт/см². Интенсив-

ность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. С помощью линзы падающий лазерный луч фокусировался на поверхность образца с диаметром пятна $\sim 3,0$ мм. Особое внимание уделялось тому, чтобы избежать освещения контактных электродов лазерным светом. Регистрация импульсов фотопроводимости производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа одиночные наносекундные импульсы. Спектры фотолюминесценции InSe исследованы с помощью автоматизированного монохроматора с двойной дисперсией, с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучения в диапазоне длин волн 350 – 2000 нм [2].

Нами, впервые в InSe, во время действия лазерного импульса при комнатной температуре, обнаружены сверхбыстрые фототоки (Рис. 4.5.1, а). Как видно из рисунка, генерация фототока продолжается в течение воздействия импульса лазера, нарастания и падения фотосигнала не превышает 15 наносекунд. Темновой ток составлял 6×10^{-6} А при приложенном внешнем напряжении ~ 1 В. Чувствительность образца была равна 0,25 мкА/мкВ при длине волны падающего излучения $\lambda = 1060$ нм. Зависимость фототока от приложенного напряжения в интервале интенсивности $(1,42 \div 12)$ МВт/см² носит линейный характер, вплоть до 25 В.

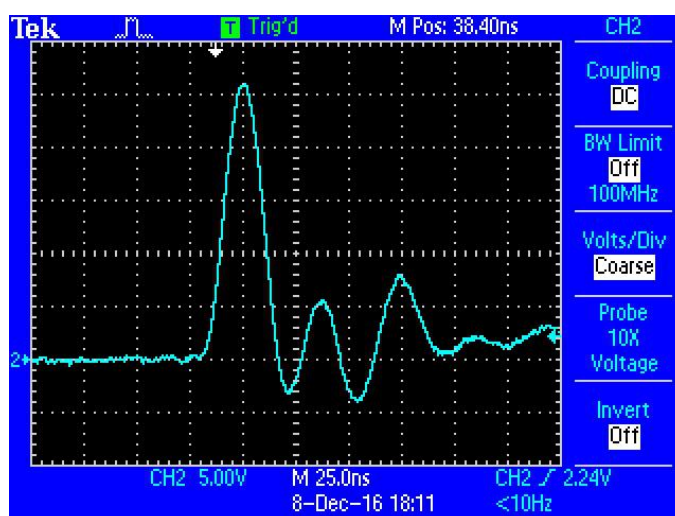


Рис. 4.5.1. Осциллограмма фототока в InSe при интенсивности возбуждения ~ 6 МВт/см².

По-нашему мнению причиной возникновения сверхбыстрой генерации фототока является наличие в запрещенной зоне кристаллов InSe двух типов центров, очувствляющие «r»-центры и быстрые типа «S» (Рис. 4.5.2) [3]. Наличие в запрещенной зоне n-InSe r-центров на расстоянии $E_{vr} \approx 0,25$ эВ от валентной зоны позволяет под действием лазерного излучения с энергией $\hbar\omega = 1,17$ эВ перевести электроны из r-центров в зону проводимости. Возбужденные в с-зону электроны будут рекомбинировать через S-центры, что обуславливает быструю составляющую фототока.

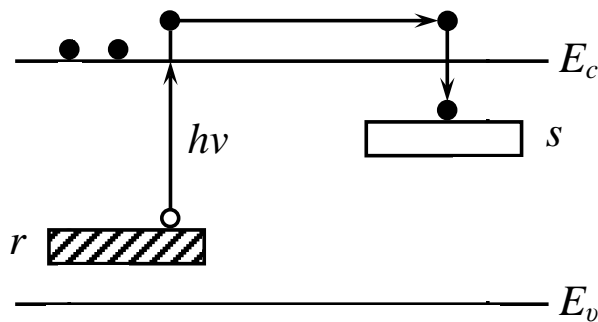


Рис.4.5.2. Схема электронных переходов в InSe.

В пользу участия быстрых S-центров рекомбинации в образовании сверхбыстрого фототока также свидетельствует люминесценция, исследованная нами в тонких пленках InSe под действием второй гармоникой Nd:YAG лазера (Рис. 4.5.3). Как видно из рисунка, спектр излучения состоит из очень узкой линии, с полушириной ~ 8 Å⁰. Максимум излучения соответствует длине волны $\lambda = 1156$ нм. Зависимость интенсивности излучения от мощности накачки носит квадратичный характер.

С учетом ширины запрещенной зоны InSe, равной $E_g \approx 1,32$ эВ, можно предположить, что наблюдаемое нами излучение с максимумом $\hbar\omega = 1,072$ эВ обусловлено быстрыми центрами рекомбинации, расположенными на расстоянии $E_s \approx 0,25$ эВ от дна зоны проводимости. Наблюдаемая при комнатной температуре такая интенсивная и узкая линия позволяет утверждать, что кристалл-

лы InSe могут служить в качестве интенсивного источника света в ближней ИК-области спектра.

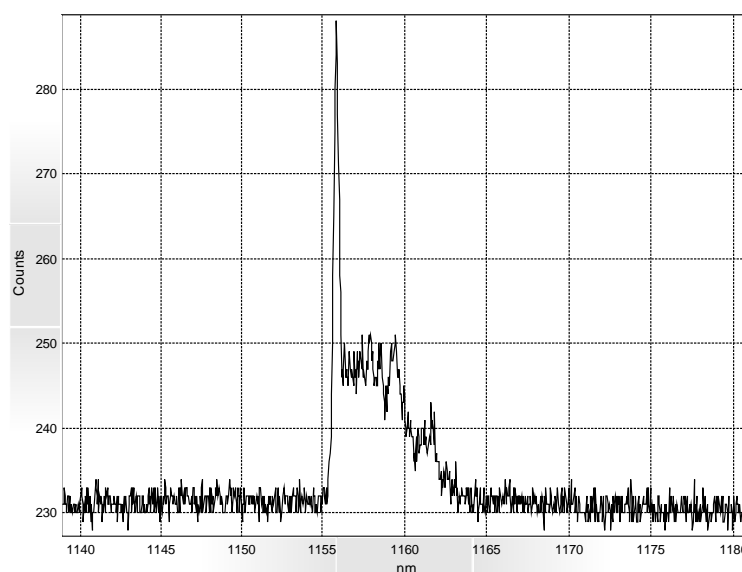


Рис. 4.5.3. Спектры люминесценции тонких слоев InSe второй гармоникой Nd:YAG лазера при $T=300$ К.

В заключении отметим, что обнаруженные нами при комнатной температуре сверхбыстрые фототоки и интенсивное излучения в ближней ИК-области спектра показывают потенциальные возможности использования тонкослойной структуры InSe для быстродействующей электронной техники и технологии фотоники.

ГЛАВА V. ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования размерных квантовых явлений в малоизученных, и в тоже время перспективных слоистых полупроводниках типа $A^{III}B^{VI}$, открывают большие перспективы для конструирования на их основе новых приборов с широким спектром функциональных возможностей. Ионно–ковалентная связь между атомами в слоях и слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие между ними обуславливают сильную анизотропию их физических свойств и являются основной причиной наблюдения ряда эффектов, несвойственных другим анизотропным полупроводникам. С другой стороны, благодаря наличию малой плотности оборванных связей на поверхности скола (менее 10^{10} см⁻²), слоистые полупроводники могут использоваться в качестве твердотельных подложек [288] для формирования квантовых точек, выращивания фуллеров, полимеров, а также для получения ван-дер-ваальсовой эпитаксии [289] в изготовлении солнечных элементов [291]. Детекторы рентгеновского излучения [292], оптические преобразователи [293], фототриггерные приборы [294] и фотоприемники ультрафиолетового, видимого и ближнего ИК диапазонов спектра электромагнитного излучения на основе слоистых кристаллов выгодно отличаются от других высокой радиационной стойкостью, повышенной фоточувствительностью и быстродействием [295]. Благодаря большой нелинейной восприимчивости, эти соединения обладают нелинейно-оптическими свойствами, и в них обнаружены такие эффекты, как двухфотонное поглощение, параметрическая генерация света, генерация второй гармоники, оптическая бистабильность, генерация лазерного излучения и т.д. [296].

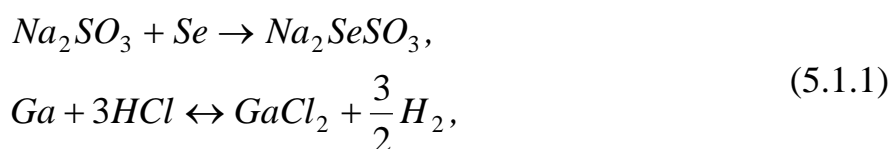
Проведенный теоретический анализ на примере GaSe показал, что из термодинамических соображений возможно существование нанотрубок радиусом 40-48 Å [297]. Позднее для GaSe они были получены путем лазерного и термически индуцированного отслоения. Известно также о получении нанотрубок

GaSe путем испарения и эксфолиации органикой или через механизм роста пар-жидкость-твердая фаза в ходе термического испарения GaSe при использовании наночастиц золота как катализатора. Что же касается наночастиц (квантовых точек), то для получения их был использован ряд методов высокотемпературного химического синтеза. При этом Д.Ф. Келли, В. Чикан получили наночастицы GaSe, имеющие форму диска диаметром 2-6 нм и толщиной в четыре моноатомных слоя (Se-Ga-Ga-Se) [290].

5.1. Экспериментальный метод получения наночастиц

Наночастицы GaSe были получены методом химического осаждения (M-CBD). При этом важную роль играет изготовления подложек, подготовка составов и сам процесс получения. В качестве подложек нами были выбраны стекло и кристаллы GaSe. Кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена. Размеры кристаллических подложек составляли $10 \times 6 \times 0,5$ мм³. Стекланные подложки предварительно тщательно были очищены в растворе дихромата калия и серной кислоты, затем последовательно промывались в хлористоводородной кислоте, ацетоне и многократно в дистиллированной воде, а после промывки высушивались в вакуумном сушильном шкафу.

Тонкие пленки GaSe на стеклянной подложке выращены методом гидрохимического осаждения из раствора, содержащего селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) и хлорид галлия ($GaCl_3$). Процесс получения тонких пленок и наночастиц соединения GaSe проводился по схеме, представленной на рисунке 5.1.1. В качестве первоначального сырья использованы особо чистые вещества: Se, Ga, Na_2SO_3 и HCl. Вначале синтезировались соединения Na_2SeSO_3 и $GaCl_3$ по нижеследующим реакциям:



затем, были изготовлены водные растворы селеносульфата натрия и хлорида галлия в соотношении, необходимом для образования $GaSe$, с составом соответствующему стехиометрическому составу. В этом растворе, подложки выдерживались в течение от одной до десяти минут. Далее выращивания наночастиц соединения $GaSe$ производилось по следующей последовательности: использовались четыре емкости с жидкостями. В первой находился раствор хлорида галлия, во второй дистиллированная вода, в третьей раствор селеносульфата натрия и в четвертой, также дистиллированная вода. Подложки выдерживались в этих емкостях последовательно в течение 20 секунд, 10 секунд, 15 секунд и 10 секунд, соответственно. Этот процесс повторялся 30 раз подряд.

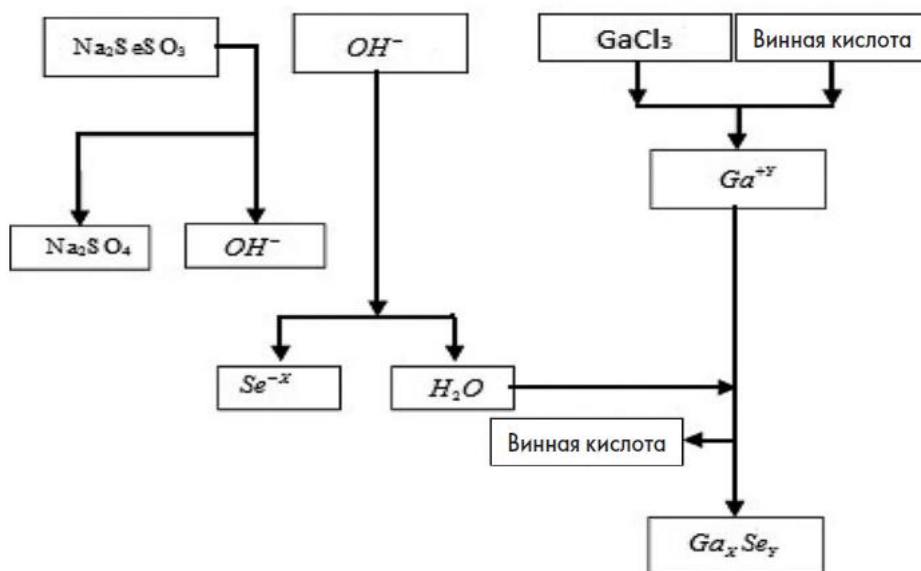


Рис. 5.1.1. Схема механизма выращивания наночастиц $GaSe$.

При помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), атомного силового микроскопа (AFM), спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX), и сканирующего электронного микроскопа (SEM) проведены исследования внутреннего строения и структуры полученных образцов. Вольт-амперные характеристики снимались при помощи цифровых измерительных приборов. В качестве омических контактов была использована серебряная паста.

Спектры поглощения были измерены с помощью монохроматора JOBIN-YVON с дифракционной решеткой с последующим детектированием ФЭУ-100. Выход сигналов подавался в нестационарную цифровую систему (transient digitizer system), которая включала запоминающий осциллограф (Le Groy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8). Спектры фотолюминесценции исследовались спектрофотометром Cary Eclipse. В качестве источника излучения была использована ксеноновая лампа.

На рисунках 5.1.2 и 5.1.3 приведены дифрактограммы (XRD) наночастиц GaSe, на стеклянной подложке и на кристалле GaSe, соответственно. Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы принадлежат к β -модификации GaSe ($a=3,75\text{Å}$, $c=15,94\text{ Å}$) с гексагональной структурой [299]. Пространственная группа симметрии D_{6h}^4 . В таблице 5.1.1 приведены вычисленные значения решеточных параметров GaSe.

Таблица. 5.1.1. Решеточные параметры наночастиц GaSe.

Par: 00-0370931		Radiation=1.540600				
<u>GaSe</u>		<u>2θ</u>	<u>f</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>
<u>Gallium Selenide</u>		11.101	62	0	0	2
		22.261	100	0	0	4
		27.602	4	1	0	0
Lattice: Hexagonal		29.002	6	1	0	1
S.G. : P-6 (174)		32.302	5	1	0	3
		33.902	2	0	0	6
$a=3.74900$	$z=4$	39.769	1	1	0	5
$c=15.90700$		45.623	10	0	0	9
		48.543	17	1	1	0
SAMPLE PREPARATION: p-type single crystals were grown by a Bridgman-Stockbarger method		54.104	6	1	1	4
UNIT CELL: Reference report a-3.750(3) and c-15.950(5);		56.904	1	0	2	0
Data collection flag: Ambient.		57.924	27	2	0	2
		59.504	1	1	0	9
Radiation: <u>CuKa</u>		69.504	1	0	2	3
Lambda: 1.54178		71.026	17	0	0	12
SSFOM: F17-6(0.05.10.60)		78.906	2	1	1	10
		79.906	2	2	1	2
		85.367	20	0	0	14
		90.707	6	1	1	12

На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебай – Шерера были вычислены размеры полученных наночастиц [300]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5.1.2)$$

где D -размеры наночастиц, $k = 0,9$ – фактор формы линии (shape factor), $\beta = 0,1355$ – полуширина расширения максимума интенсивности (FWHM- Full Width at Half Maximum), λ – длина волны рентгеновского излучения, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, θ – угол Брегга, $\cos \theta=0,99$.

Оценки показывают, что размеры наночастиц GaSe лежат в интервале $4 \div 20$ нм.

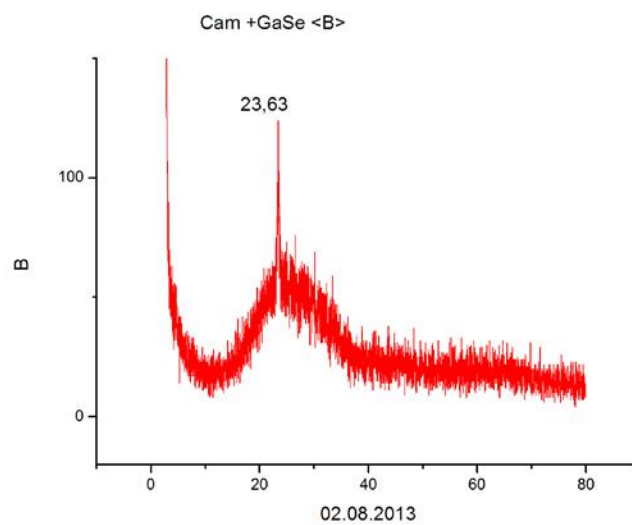


Рис.5.1.2. Дифрактограмма (XRD) наночастиц GaSe, на стеклянной подложке.

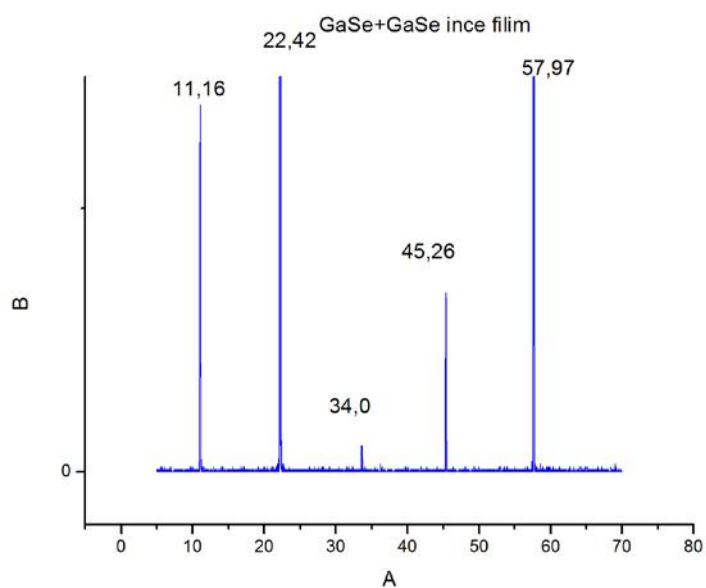


Рис.5.1.3. Дифрактограмма (XRD) наночастиц GaSe, на подложке из GaSe.

На рисунке 5.1.4 представлены АСМ-изображения наночастиц GaSe на стеклянной подложке (а) и на подложке GaSe (б). Как видно из рисунков, на представленных рисунках однородного распределения частиц не наблюдается.

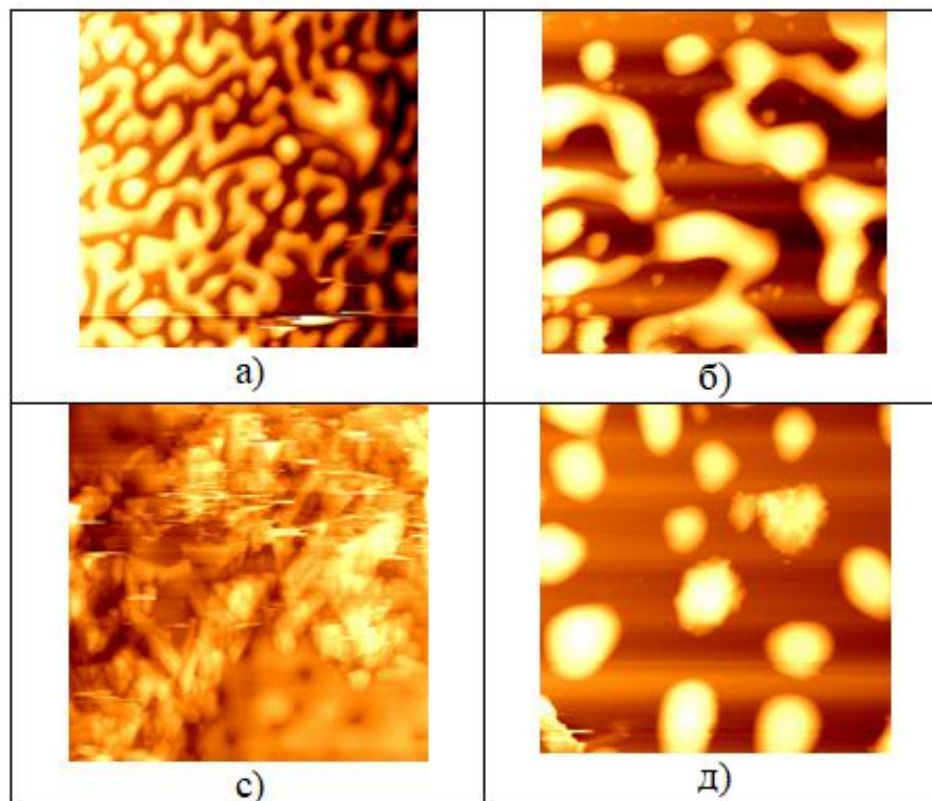


Рис. 5.1.4. АСМ-изображения наночастиц GaSe на стеклянной подложке (а), (б) и на подложке GaSe (в), (д) до (а, в) и после (б, д) отжига соответственно.

При помощи спектроскопии дисперсивной энергии рентгеновских лучей (EDAX) (рис.5.1.5), и сканирующего электронного микроскопа (SEM) (рис.5.1.6) проведены исследования внутреннего строения и структуры наночастиц GaSe. Изображения, полученные с помощью SEM показывают, что полученные вещества состоят из сферических нанокристаллов с размерами (7-20)нм, которые собираются в полидисперсивной форме. Методом EDAX показано, что отношение галлия к селену составляет в Ga:Se=1:1, показывая, что состав вещества находится в стехиометрическом соотношении [301].

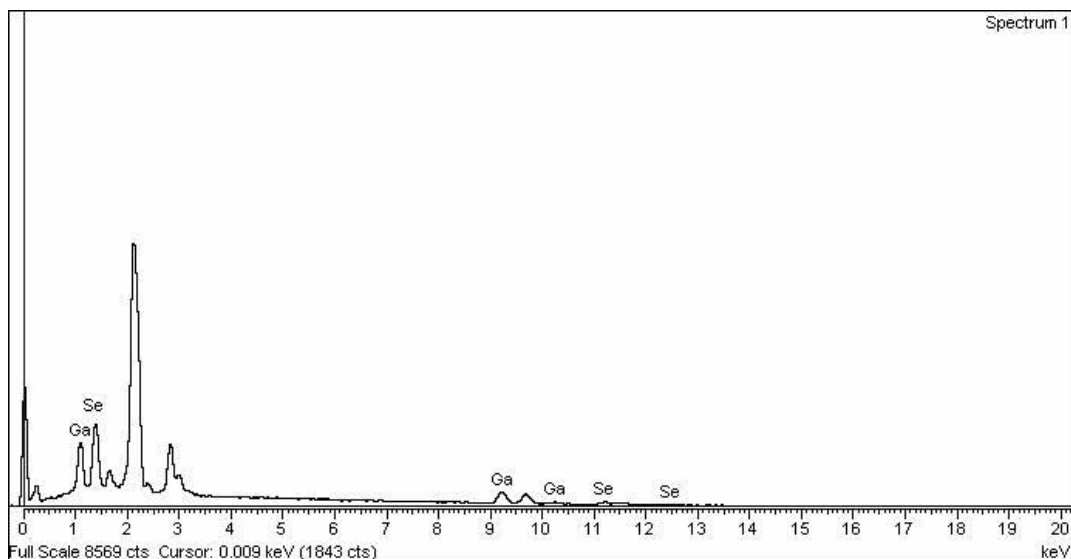


Рис. 5.1.5. EDAX изображения наночастиц GaSe.

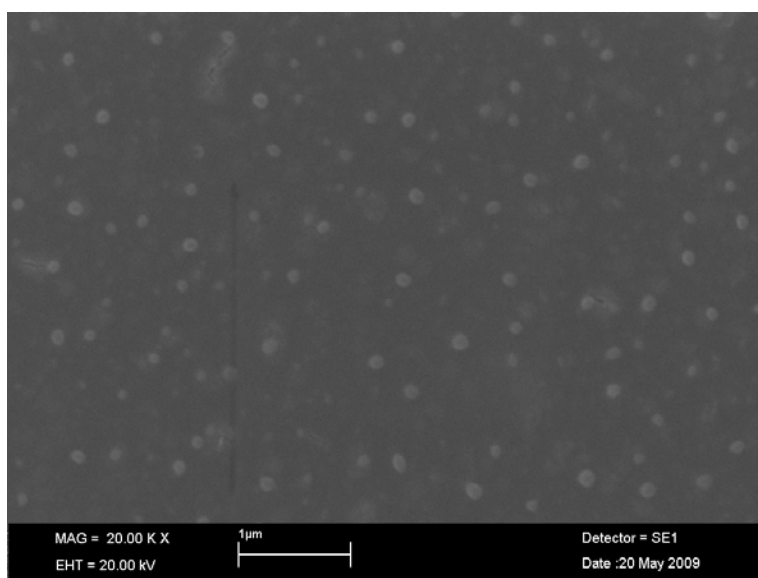


Рис. 5.1.6. Изображение SEM GaSe на стекле

5.2. Оптическое поглощение наночастиц GaSe

На рисунке 5.2.1,а представлен спектр поглощения наночастиц GaSe на стеклянной подложке. На основе спектральной зависимости определены ширина запрещенной зоны наночастиц и энергии активации примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне. Как видно из рисунка, поглощение в области коротких волн соответствует энергии 3,69 эВ. По-нашему мнению, эта величина равна ширине запрещенной зоны исследованных наночастиц GaSe. В этом случае ширина запрещенной зоны наночастиц оказывается намного боль-

ше, чем E_g для кристаллов GaSe. Для сравнения на рисунке 5.2.1,б представлен спектр поглощения кристаллов GaSe. Найденные нами значения E_g для кристаллов GaSe оказалось равным $E_g = 1,98$ эВ. Следует отметить, что увеличение ширины запрещенной зоны наночастиц по сравнению массивным кристаллом является характерным особенностям полупроводниковых наночастиц. Известно, что ширина запрещенной зоны наночастиц зависит от ширины запрещенной зоны кристалла (E_g), приведенной массой исследуемого кристалла (m_r) и от размера наночастиц (a) [302]:

$$E_{g(\text{нано})} + E_{g(\text{крист})} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r a^2} \cdot$$

Оценки, проводимые нами с учетом параметров GaSe, показывает, что вычисленные значения ширина запрещенных зон наночастиц удовлетворительно согласуется с найденным значением на основе спектра поглощения [301].

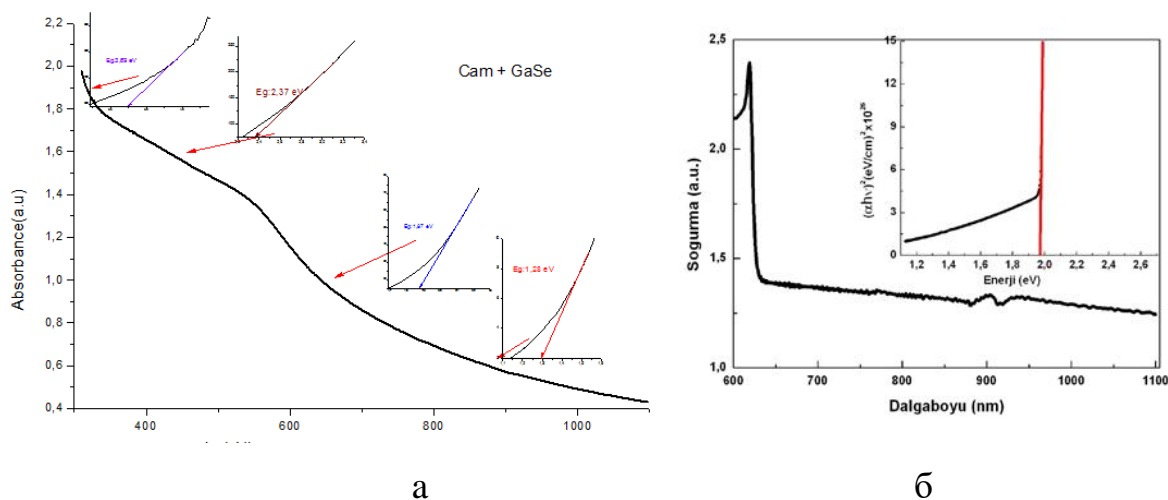


Рис. 5.2.1. Спектр поглощения наночастиц GaSe на стеклянной подложке (а), спектр поглощения кристаллов GaSe.

Наблюдаемые на спектре поглощения наночастиц GaSe пики 2,37 эВ, 1,87 эВ и 1,28 эВ, по-видимому, обусловлены электронными переходами из центров

захвата D_1 , D_2 и D_3 , расположенных в запрещенной зоне, в зону проводимости, соответственно. На рис. 5.2.2 представлена энергетическая диаграмма наночастиц с учетом спектра поглощения. Так как GaSe обладает p-тип проводимости, то эти локализованные центры действуют как акцепторные уровни и темновая проводимость обусловлена термической активацией дырок от этих центров в валентную зону. Как видно из рисунка, расстояния этих уровней от валентной зоны соответственно равны $\Delta E_p = 2,41$ эВ, $1,82$ эВ, $1,32$ эВ и $0,32$ эВ, соответственно.

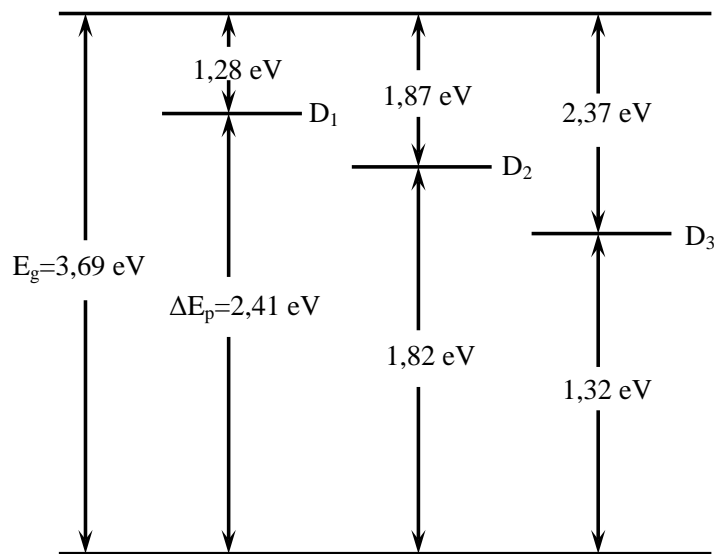


Рис. 5.2.2. Энергетическая диаграмма наночастиц GaSe

5.3. Спектры фотолюминесценции наночастиц GaSe

На рисунке 5.3.1 приведены спектры фотолюминесценции наночастиц (кривая 1) и кристалла GaSe (кривая 2). Как видно из рисунка спектры фотолюминесценции охватывают область длин волн, намного превышающую краевую люминесценцию и находятся в области сплошного поглощения. Следует отметить, что и ранее в области сплошного спектра GaSe была обнаружена фотолюминесценция при лазерном возбуждении [303, 304]. Интенсивность линии излучения кристаллов GaSe примерно на один порядок превышает интенсивность

линии излучения, полученной от наночастицы селенида галлия. Обращает на себя внимание сходство спектров наночастиц и кристаллов GaSe.

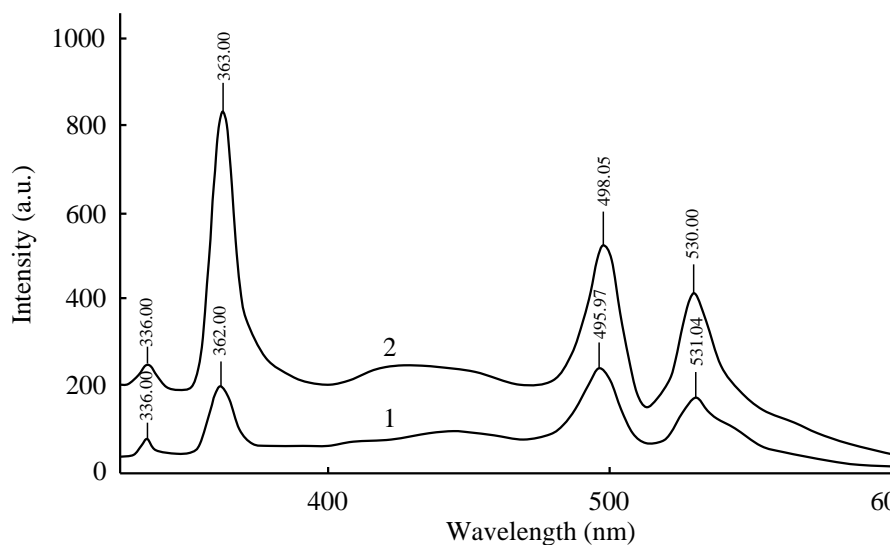


Рис.5.3.1. Спектры фотолюминесценции наночастиц (1) и кристаллов (2) GaSe.

Полученные из спектров фотолюминесценции данные позволяют утверждать, что отдельные группы слоев, разделенных локализованными электронными состояниями, ведут себя как естественные наночастицы. Проверить эту версию при помощи спектра поглощения с экспериментальной точки зрения практически невозможно. Обычными способами невозможно уменьшить толщину кристалла до одного или несколько групп слоев. Однако имеется еще один способ, позволяющий подтвердить гипотезу наличия потенциального барьера, разделяющего группу слоев в GaSe. В связи с этим, мы сняли спектры фотопроводимости кристаллов GaSe при расположениях токовых контактов, вдоль и поперек слоев.

На рисунке 5.3.2 показаны спектры фотопроводимости образцов GaSe при 300 К для трех различных конфигураций контактов. Для всех конфигураций контактов, фототок начинается для фотонов с энергией ниже, чем ширина запрещенной зоны для непрямого перехода при 300 К (1,995 эВ). В этой области энергии, фотоносители возникают из-за оптических переходов между соответствующей зоной и примесными уровнями, находящимися внутри запрещенной зоны, как показано на рисунке 5.3.3 (левая часть). Из рисунка видно, что

эта зависимость имеет линейный характер, проявляющий насыщение при высоких уровнях возбуждения.

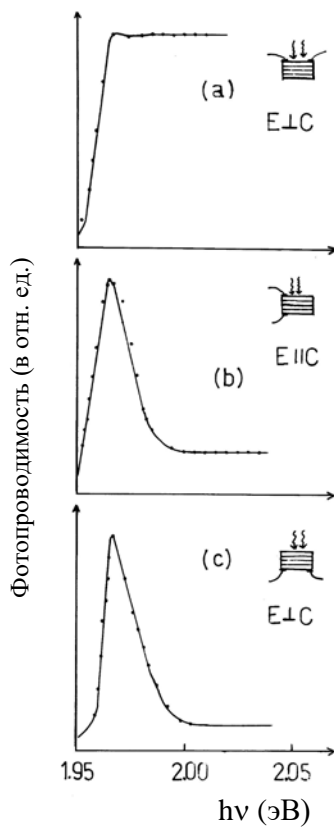


Рис. 5.3.2. Спектральное распределение фотопроводимости ($\rho \sim 10^3$ Ом·см) образцов селенида галлия при 300 К, для трех расположений токовых контактов.

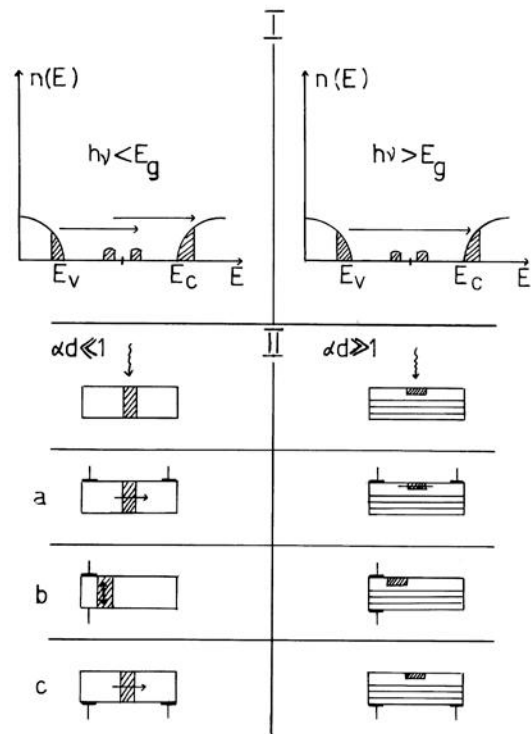


Рис. 5.3.3. Диаграммы, поясняющие оптические переходы и глубину проникновения света, для трех расположений токовых контактов.

Зависимость подобного рода, наряду с максимумом в длинноволновой области, говорит о примесной природе этого максимума при 1,960 эВ. Из рисунка 5.3.2, видно, что при освещении образца со стороны, на которой расположены оба контакта, имеет место большая фоточувствительность в энергетической области, где $h\nu > E_g$. В таком случае, в области сильного поглощения, эта особенность фотопроводимости моноселенида галлия, хорошо согласуется с результатами работы [305], где показано, что высокая эффективность фотопро-

водимости, обусловлена низкой концентрацией рекомбинационных центров на поверхности этих кристаллов. В случае, когда токовые контакты расположены на неосвещенной поверхности образца, вид спектральной характеристики существенно меняется (рис. 5.3.2, b, c). В этом случае фотопроводимость имеет место в области энергии кванта с $h\nu < E_g$ (поглощение света происходит по всему объему кристалла), но в области энергии кванта с $h\nu \geq E_g$ она резко падает.

Эти особенности фотопроводимости в селениде галлия, вероятно, связаны с локализацией электронных состояний. Для понимания экспериментальных результатов, связанных с различным расположением контактов, необходимо учитывать, насколько длина поглощения для данной энергии фотона, меньше толщины кристалла. На второй половине рисунка 5.13.3 показано это сравнение. Для фотона с энергией $h\nu < E_g$, коэффициент поглощения α очень мал, и длина поглощения света больше толщины образца d ($d \sim 200 \text{ мкм}$). Когда $h\nu < E_g$, плотность фотоносителей постоянна по всей толщине кристалла (заштрихованная область). Тогда неравновесные носители заряда, которые появляются в случае оптических переходов примесь-зона, свободно передвигаются во всех направлениях, до рекомбинации или захвата ловушкой ниже края. Для фотона с энергией $h\nu > E_g$ коэффициент поглощения быстро увеличивается до достижения значения $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. В этом случае фотоносители возбуждаются лишь в узком слое около поверхности (заштрихованная область на рисунке 5.3.3).

Следственно, эффективное сечение примесных переходов незначительное и превалируют переходы зона-зона. Тогда, возбужденные фотоносители, движутся не поперек, а вдоль слоев. На рисунке 5.13 горизонтальной линией указана анизотропия для $h\nu > E_g$, которая означает, что существует барьер для носителей, движущихся вдоль оптической оси “с”. На основе вышесказанного, мы можем объяснить наблюдаемые нами спектры фотопроводимости (рис.5.3.2).

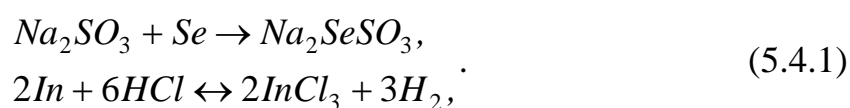
Для $h\nu < E_g$, при различных конфигурациях контактов, фотопроводимость одинакова. Но при $h\nu > E_g$ проявляется анизотропия: в случае (a) фототок остается практически постоянным до 30 мэВ, а в случаях (b) и (c) он резко уменьшается до незначительной величины [306].

Экспериментальное изучение фотопроводимости с различными конфигурациями контактов, позволяет предположить наличие потенциального барьера между слоями.

5.4. Электрические и оптические свойства наночастиц InSe

Наночастицы InSe были получены методом химического осаждения (M-CBD- chemical bath deposition method). В качестве подложек нами были выбраны стекло и кристаллы GaSe и InSe, полученные методом Бриджмена. Кристаллические подложки имели удельное сопротивление $\rho \sim (10^3 - 10^5)$ Ом·см, а в качестве проводящих контактов использовалась серебряная паста. Размеры пластинчатых кристаллических подложек составляли $10 \times 6 \times 0,5$ мм³. Стеклоподложки предварительно тщательно были очищены в растворе дихромата калия и серной кислоты, затем последовательно промывались в хлористоводородной кислоте, ацетоне и многократно в дистиллированной воде, а после промывки высушивались в вакуумном сушильном шкафу.

Тонкие пленки InSe были получены методом гидрохимического осаждения из раствора, содержащего селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) и хлорид индия ($InCl_3$). В качестве первоначального сырья использованы особо чистые вещества (99, 9999₈): Se , In , $Na_2S_2O_3$ и HCl . Вначале синтезировались соединения Na_2SeSO_3 и $InCl_3$ по нижеследующим реакциям:



В растворах Na_2SeSO_3 и $InCl_3$ подложки выдерживались в течение от одной до десяти минут. Далее выращивание наночастиц соединения InSe производилось использованием четырех емкостей с жидкостями. В первой находился раствор хлорида индия, во второй и четвертой дистиллированная вода, а в третьей раствор селеносульфата натрия.

На рисунке 5.4.1 приведены дифрактограммы (XRD- Radiation: CuK_{α} , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-6(0.05.10.60)) кристалла GaSe, наночастиц InSe, на кристаллической подложке GaSe, соответственно. Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы InSe имеют гексагональную структуру.

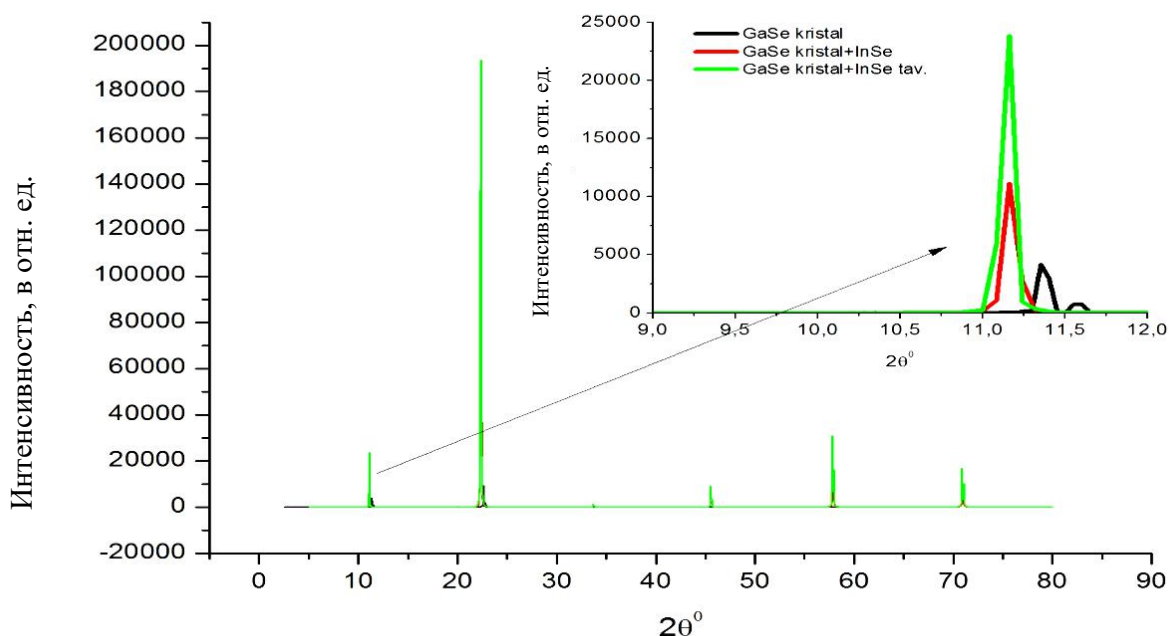


Рис. 5.14. Дифрактограммы (XRD) наночастиц *InSe*.

В таблице 5.4.1 приведены положения (2θ) пиков дифрактограммы наночастиц *InSe*. Идентификация дифракционных линий для наночастиц *InSe* полученных нами и кристаллов *InSe* представленных в работе [307], находятся в удовлетворительном согласии.

Таблица 5.2. Положения (2θ) пиков дифрактограммы наночастиц *InSe*.

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
11.060	7.9935	43	6844	18.1	59049	10.7	0.147	744
16.603	5.3349	32	71	0.2	1652	0.3	0.396	210
22.259	3.9904	67	37912	100.0	554108	100.0	0.248	356
28.473	3.1322	33	48	0.1	934	0.2	0.331	260
33.658	2.6606	23	807	2.1	6937	1.3	0.146	779
39.503	2.2794	14	49	0.1	759	0.1	0.263	346
45.420	1.9952	27	5540	14.6	56795	10.2	0.174	603
57.721	1.5958	84	19737	52.1	174802	31.5	0.151	806
58.617	1.5736	35	103	0.3	1569	0.3	0.259	381
70.817	1.3294	76	15633	41.2	142057	25.6	0.154	828
71.801	1.3136	46	69	0.2	1232	0.2	0.304	342

На рисунке 5.4.2 представлены AFM изображения наночастиц *InSe* на стеклянной подложке (а) и на подложке из GaSe (б). Как видно из рисунков, однородное распределение частиц на представленных рисунках не наблюдаются.

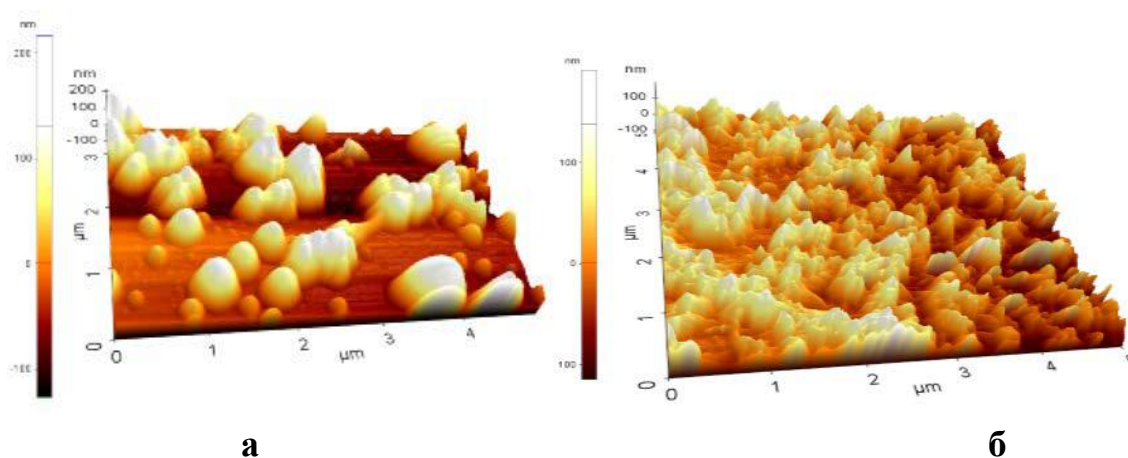


Рис. 5.4.2. AFM изображения наночастиц *InSe* на стеклянной подложке (а) и на подложке из GaSe (б).

На рисунке 5.4.3 представлен спектр поглощения трехслойной структуры, состоящей из слоя наночастиц *InSe*, тонкой пленки GaSe и проводящего стекла. На основе спектральной зависимости определены ширина запрещенной зоны наночастиц *InSe*. Учитывая, что *InSe* является прямозонным полупроводником, из зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ определена ширина запрещенной зоны наночастиц *InSe*, которая оказалась равной 1,6 эВ. Эта величина ширины запрещенной зоны наночастиц оказывается намного больше, чем E_g для кристаллов *InSe* ($E_g \sim 1,23$ эВ).

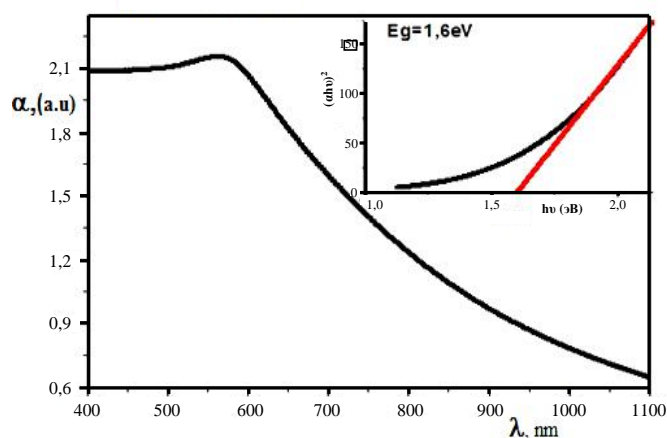


Рис.5.4.3. Спектр поглощения наночастиц *InSe* на проводящем стекле с пленкой GaSe.

На рисунке 5.4.4 представлен спектр поглощения трехслойной структуры, состоящей из слоя наночастиц *InSe*, тонкой пленки GaSe и проводящего стекла после термического отжига при 450 К в течении 5 часов. Как видно из рисунка, в области 700-1000 нм после термического отжига на спектре появляется полоса поглощения, обусловленная оптическим переходом с энергией 1,27 эВ. Эта энергия близка с шириной запрещенной зоны монокристаллического *InSe*. Следовательно, термический отжиг наночастиц *InSe* на тонкой пленке GaSe приводит к реструктуризации наночастиц *InSe*, т.е. происходит увеличение размеров наночастиц за счет слияния наночастиц в кристаллическую структуру. Об этом также свидетельствует данные работы [308] в которой показано,

что с увеличением размера наночастиц *InSe* от 10 нм до 75 нм ширина запрещенной зоны изменяется от 1,6 эВ до 1,26 эВ.

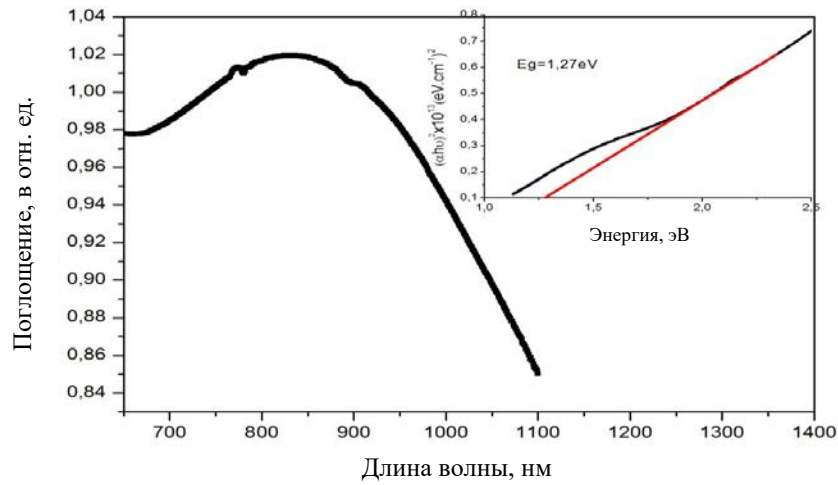


Рис.5.4.4. Спектр поглощения наночастиц *InSe* на основе кристаллической пленки GaSe после термического отжига.

На рисунке 5.4.5 даны зависимости проводимости наночастиц *InSe* на подложке InSe (а) и GaSe (б) от температуры. Измерительные контакты были нанесены на поверхности наноструктур. Зависимость проводимости *InSe* на подложке InSe от температуры имеет экспоненциальный характер, с энергией активации примесных уровней $E_a = 0,58 \text{ эВ}$ в интервале температуры 300 – 360 К, а на подложке GaSe с энергией активации $E_a = 0,41 \text{ эВ}$, и $E_a = 0,54 \text{ эВ}$ в интервале температуры 180 – 360 К. Наблюдаемая разница в значениях энергий активации наночастиц, нанесенных на подложках InSe и GaSe, может быть связана с неодинаковым образованием наночастиц на этих подложках.

На рисунке 5.4.6. приведены ВАХ наноструктур *In – InSe_{нано} – In* на свету (а, б) и в темноте (с, д), в режимах продольном и поперечном направлении электрического поля по отношению к нормали поверхности подложки. Как видно из рисунка, в темноте ВАХ носит линейный характер. Однако, под действием света, ВАХ становится нелинейной. Это может быть связано с локализацией носителей заряда на уровнях прилипания, в результате которого возникают токи ограниченные объемными зарядами (ТООЗ) [309]. Следует отметить,

что наноструктура *InSe* обладает высоким удельным сопротивлением, т.к. при напряжении 600 В, через образец проходит ток порядка 10^{-9} А. Следовательно, представляется возможным более глубокое изучение электрооптических явлений на наноструктурах *InSe*, по сравнению с кристаллами.

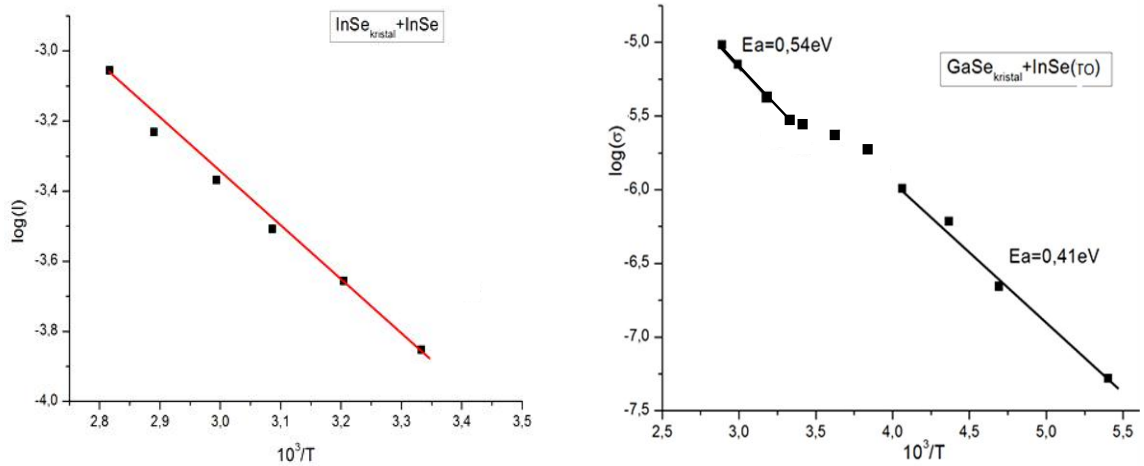


Рис. 5.4.5. Зависимость проводимости наночастиц *InSe* на подложке *InSe* и *GaSe* от температуры.

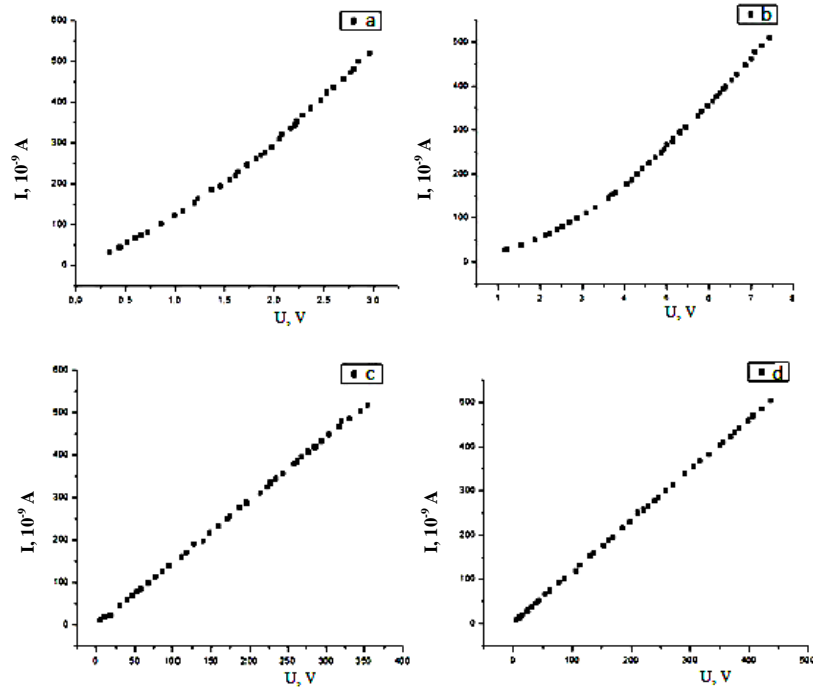


Рис. 5.4.6. ВАХ структур *In – InSe_{нано} – In* на свету (a,b) и в темноте (c,d), в продольном (a, c) и поперечном (b, d) направлениях электрического поля по отношению к нормали поверхности подложки

На рисунках 5.4.7 и 5.4.8 приведены характерные кривые прямых ветви ВАХ тонкопленочных диодных структур при различных температурах.

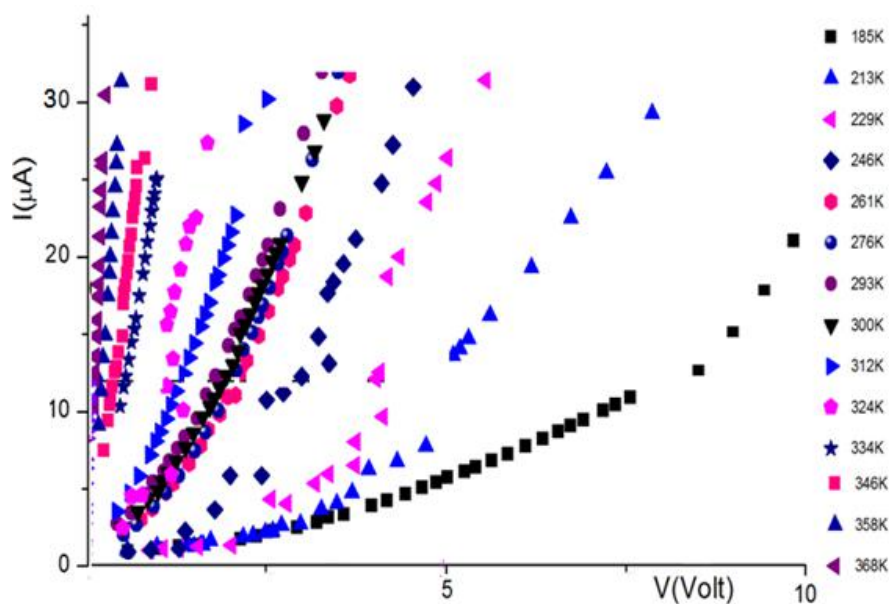


Рис.5.4.7. ВАХ пленок In-InSe-In при различных температурах

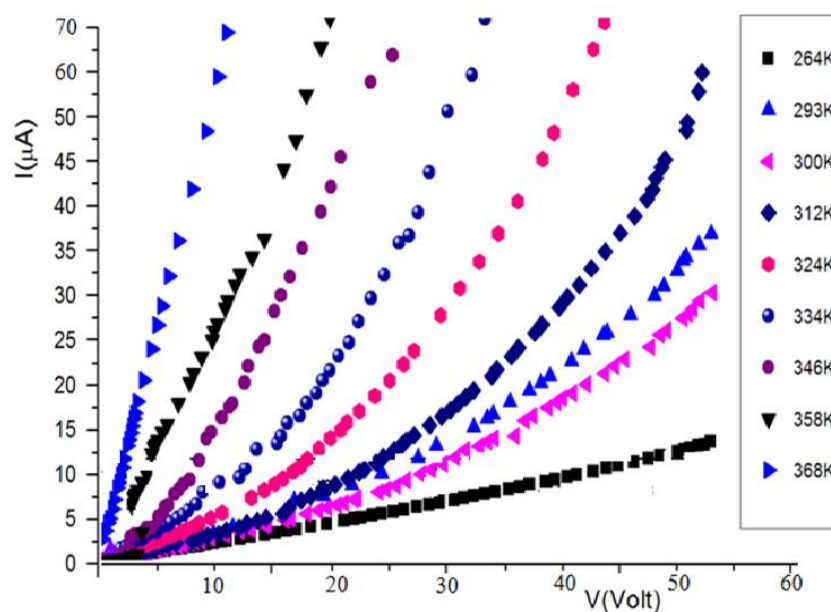


Рис. 5.4.8. ВАХ структуры In – InSe_{крист} – InSe_{пленка} – In при различных температурах.

Как следует из этих графиков, кривые ВАХ изучаемых диодов в отдельных участках могут быть описаны в виде $I \sim V^n$, где величина n меняется в зависимости от температуры и напряжения от 2 до 5, причем с понижением темпе-

ратуры крутизна кривых увеличивается. Следует отметить, что характерным для данного семейства кривых является уменьшение энергии активации тока с увеличением приложенного напряжения. В области напряжений до 1,8 В ВАХ структур определяются в основном контактными явлениями, а при относительно высоких значениях внешнего напряжения наблюдаются токи, ограниченные объемными зарядами (ТООЗ) [310].

ВАХ структуры $In - InSe_{крис} - InSe_{пленка} - In$ имеет выпрямляющий характер, а структура $In - InSe_{пленка} - GaSe_{крис} - InSe_{пленка} - In$ имеет симметричную ВАХ (рис.5.4.9).

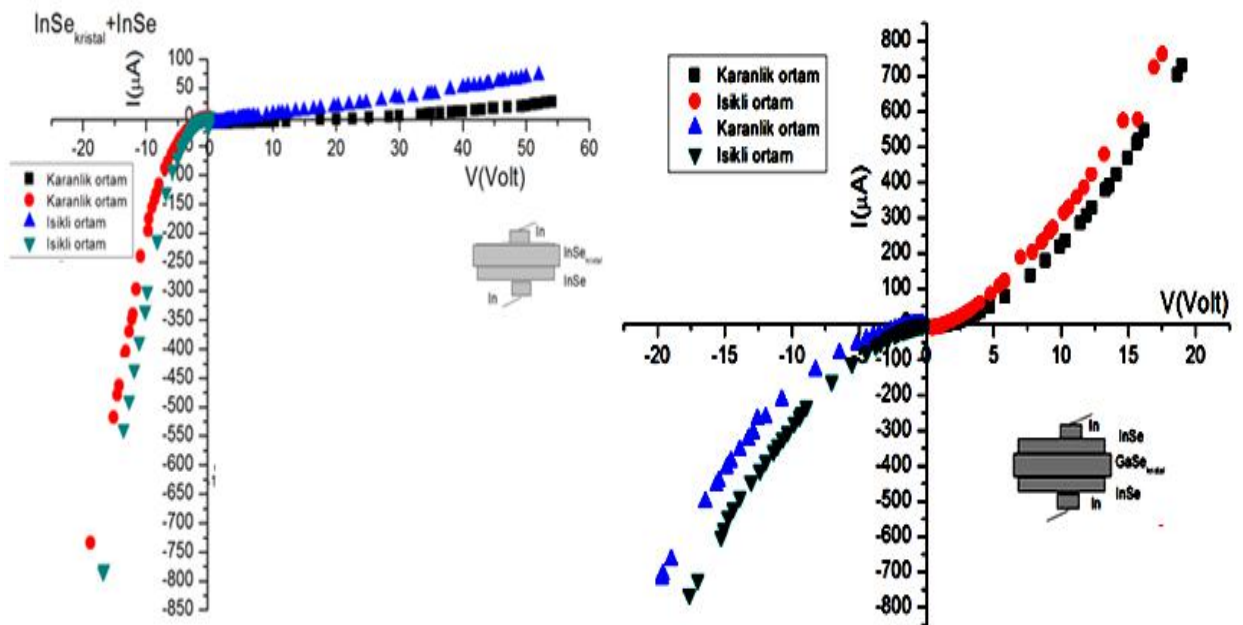


Рис.5.4.9. ВАХ структуры $In - InSe_{крис} - InSe_{пленка} - In$ и структуры $In - InSe_{пленка} - GaSe_{крис} - InSe_{пленка} - In$

Как показывают экспериментальные результаты, ВАХ в области протекания тока, ограниченного объемными зарядами (ТООЗ) после полного (предельного) заполнения ловушек, инжектированными носителями описывается выражением:

$$J = \frac{\varepsilon\mu\alpha^2(V - V_{нзл})}{L^3}. \quad (5.4.2)$$

Здесь $V_{нзл}$ – напряжение предельного заполнения ловушек; n_t – концентрация (плотность) ловушек. Поскольку, квадратичная зависимость плотности протекающего через образец тока инжекции от приложенного внешнего напряжения наблюдается лишь при условии $V \gg V_{нзл}$, по этой точке ВАХ, при $V_{нзл} = 7$ В, вычислена концентрация заполненных ловушек, которая равна $1,27 \cdot 10^{13}$ см⁻³.

В рассмотренных нами условиях квадратичная зависимость плотности тока инжекции от внешнего напряжения наблюдается лишь при условии $V_{эф} \gg V_{нзл}$, ($V_{эф} = V - V_0$). Положение ловушек и плотность состояний на единичный интервал энергии определены из изучения температурных зависимостей тока. При заполненных ловушках концентрация носителей в зоне проводимости при эффективном напряжении близком к $V_{нзл}$ описывается экспоненциальным выражением. Из значения плотности тока инжекции при различных температурах (рис.5.4.5) определены граничные значения положения уровней ловушек в запрещенной зоне 0,41эВ. При повышении температуры до 260-300 К энергия активации тока, уже при малых эффективных напряжениях, с температурой уменьшается до 0,13 эВ. Такой характер зависимости можно связать с уменьшением захвата ловушками инжектированных носителей.

При высоких температурах ($T=360$ К) наблюдается зависимость в виде $I \sim V_{эф}^n$ с величиной $n < 2$, что объясняется существенным вкладом в проводимость равновесных свободных носителей, которые на начальном участке кривой ВАХ, обеспечивает подчинению закону Ома. Энергетическая глубина залегания примесного уровня, проявляющегося на данном участке, равна 0,54эВ. Таким образом, эффективный захват инжектированных носителей в тонкопленочных диодах на основе InSe, осажденных из раствора происходит лишь при $T < 250$ К. Такой результат является следствием достаточно точной компенсации глубоких уровней с $E_t = 0,54$ эВ. В данном случае донорами, компенсирующими

глубокие ловушки, служили мелкие уровни вакансии селена, концентрацией которых управляли, изменяя содержание компонентов в растворе и подбором оптимального режима осаждения.

5.5. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок GaS и гетероструктуры GaS/InSe

Соединение GaS относится к широкозонным полупроводникам и кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $R\bar{6}3/m$ с параметрами ячейки: $a=0,3578$ нм, $c=1,547$ нм [314, 315]. В направлении оси “с” между взаимосвязанными атомными плоскостями галлия, существует слабая связь Ван-дер-Ваальсовского характера, которая способствует легкому механическому скалыванию кристалла в направлении перпендикулярном оси “с”. Следовательно, имеется возможность получения 2D- структуры на основе GaS, либо методом интеркалирования, либо отслоением кристаллического слитка механическим способом.

Ширина запрещенной зоны GaS при 295 К составляет $2,53\pm 3$ эВ, а край полосы фундаментального оптического поглощения формируется непрямыми переходами [316]. Теоретические расчеты энергетической зонной структуры зоны проводимости GaS показали, что в точке “Г”, в центре зоны Бриллюэна, расположены три экстремумных минимума с разными кривизнами. Минимумы удалены от дна зоны проводимости на 8 мэВ (два минимума) и на 22 мэВ (один минимум) [317]. Следовательно, неравновесные электроны из этих подзон могут осуществлять излучательные рекомбинации с энергиями 2,53; 2,61 и 2,75 эВ. Таким образом, кристаллы GaS являются перспективным материалом в качестве рабочего элемента светодиодов, излучающих свет с синего до зеленого цвета.

Монокристаллы сульфида галлия были выращены методом Бриджмена в горизонтальном варианте. Поверхность кристалла получалась зеркально гладкой в направлении перпендикулярном кристаллической оси “с”. В этом направ-

лении кристаллы легко скалывались на пластинки с плоскопараллельными поверхностями. Тонкие пленки GaS на стеклянной подложке были получены методом ионной адсорбции и реакции (метод SILAR) из раствора, содержащего сульфат галлия $Ga_2(SO_4)_3$ и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$) с добавлением винной кислоты ($C_4H_6O_6$). Для получения гетероструктуры p-GaS-n-InSe на свежесколотой поверхности GaS методом взрывного испарения были нанесены пленки из n-InSe толщиной ~80 нм. Пленки n-InSe имели поликристаллическую структуру.

В качестве источников излучения использовались галогенная лампа накаливания и импульсный Nd:YAG лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 335 нм. Длительность лазерного импульса составляла 12 нс с максимальной мощностью ~10 МВт/см². Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров.

Спектры поглощения исследованных образцов были измерены с помощью спектрофотометра UV-VIS Lambda 25 (Perkin Elmer). При исследовании спектров фотолюминесценции был использован автоматизированный монохроматор с двойной дисперсией M833 (спектральное разрешение ~0,024 нм на длине волны 600 нм) с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350 – 2000 нм. Регистрация импульсов фототока производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS-2012C) одиночные наносекундные импульсы. При помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM) и атомного силового микроскопа (AFM) проведены исследования внутреннего строения и структуры полученных образцов.

На рисунке 5.5.1 представлены изображения тонких пленок GaS, полученные с помощью электронного микроскопа (SEM). Видно, что частицы GaS неоднородно распределены на поверхности.

На рисунке 5.5.2,а показано изображение AFM тонких пленок GaS. Как

видно из рисунка, пленка не гомогенно распределена на стеклянной подложке. На рис. 5.5.2,b приведен XRD спектр тонких пленок GaS. Спектр задается для углов 2θ , в интервале от 10^0 до 70^0 . Рентгеноструктурным анализом установлено, что выращенные тонкие пленки GaS имеют кристаллическую структуру и обладают гексагональной сингонией.

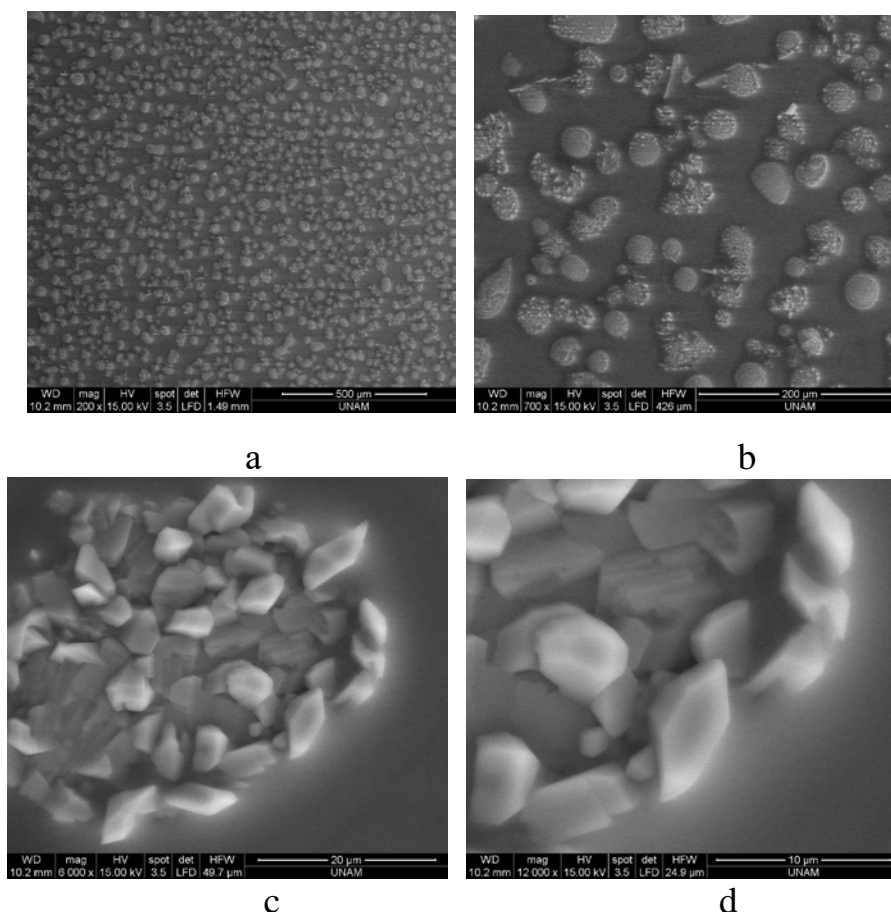
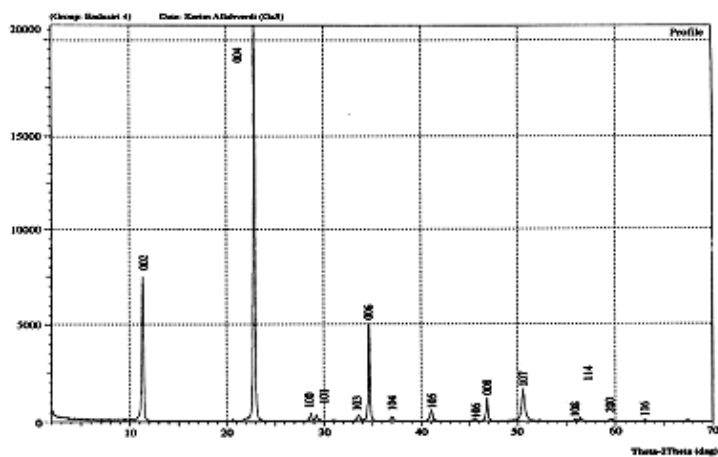
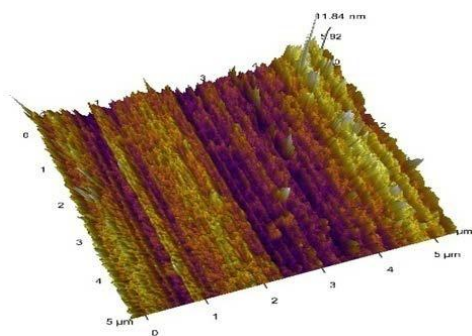
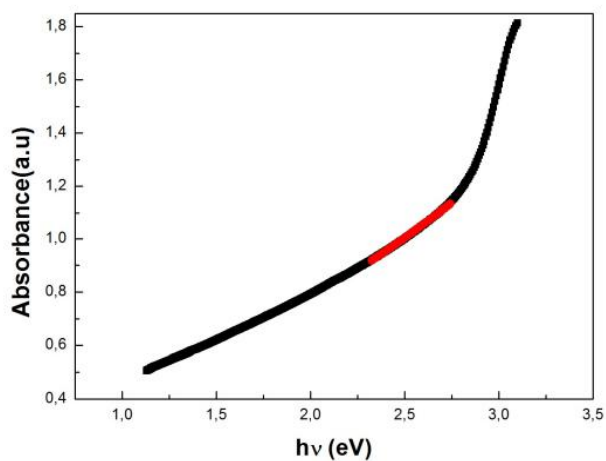
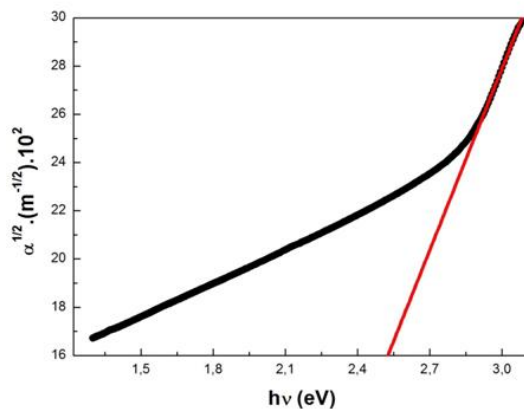
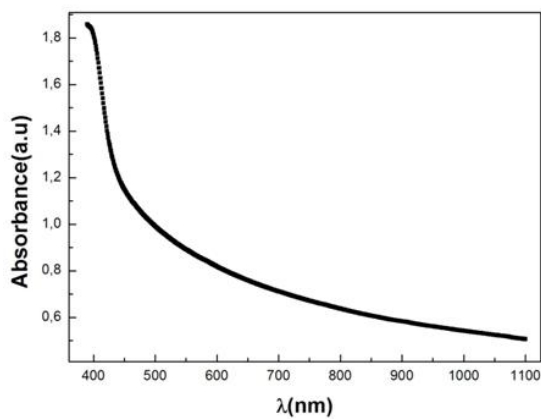


Рис. 5.5.1. SEM изображение тонких пленок GaS на стеклянной подложке при различных увеличениях: а-200×; б-700×; с-6000×; д-12000×.

Оптический спектр поглощения тонких пленок GaS приведен на рисунке 5.5.3,a. Как видно из рисунка спектр охватывает диапазон длин волн в интервале $400 \div 1100$ нм. Начиная с 600 нм, в сторону коротких длин волн наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения. Из зависимости $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 5.5.3,b) определена ширина запрещенной зоны в GaS, которая оказалась равной $E_g = 2.53$ эВ. Эта величина находится в удовлетворительном согласии, с результатами работ [318, 319], для непрямого перехода в GaS.



а б
Рис. 5.5.2. AFM (а) и XRD (б) изображений тонких пленок GaS на стеклянной подложке.



а б в
Рис. 5.5.3. а – Спектр поглощения тонких пленок GaS на стеклянной подложке, б-Зависимость $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ для тонких пленок GaS, с- длинноволновый край спектра поглощения тонких пленок GaS.

Из рисунка 5.5.3,с видно, что начиная с энергии $\sim 1,2$ эВ, длинноволновой край спектра поглощения тонких пленок GaS, изменяется экспоненциально с увеличением энергии, по правилу Урбаха [320, 321].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_u}\right),$$

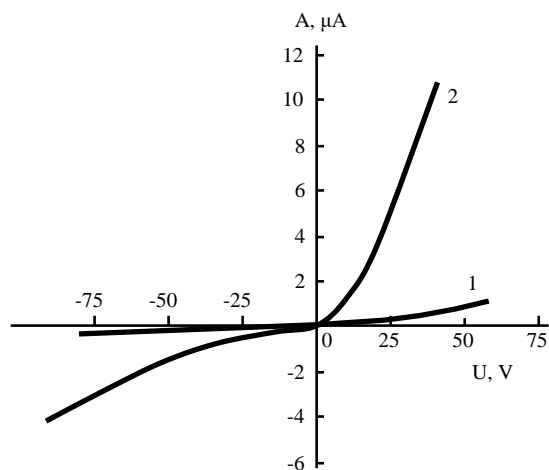
где E_u – энергия Урбаха, E_0 – некоторая характеристическая энергия. Энергия Урбаха $E_u \sim 1,93$, определенная из экспериментальных измерений удовлетворительно согласуется с расчетными данными.

Следует отметить, что фотоэлектрические свойства кристаллов GaS были подробно исследованы в работе [322]. Аналогичные исследования, структурных, оптических и фотоэлектрических свойств, ранее нами были проведены и в тонких пленках InSe [323]. На основе этих исследований, проведенных в GaS и InSe были сформированы гетероструктуры p-GaS/n-InSe.

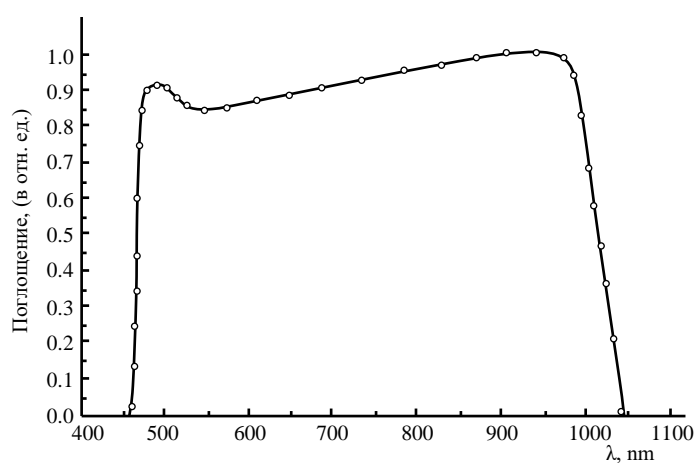
Полученная нами гетероструктура p-GaS/n-InSe обладает диодной характеристикой, коэффициент выпрямления при 2 В, составляет $\sim 2 \cdot 10^2$ (рис 5.5.4,а). Как показывают экспериментальные результаты, лазерное излучение значительно влияет на вольт-амперные характеристики исследованных образцов. При высоких уровнях оптического возбуждения ($W \approx 6$ МВт/см²) фоточувствительность гетероструктуры возрастает на два порядка.

На рисунке 5.5.4,б представлен спектр поглощения гетероструктуры p-GaS/n-InSe. Как видно из рисунка, оптический спектр гетероструктуры p-GaS/n-InSe охватывает широкую область длин волн, от 400 до 1100 нм. При этом длинноволновая область спектра относится к тонкой пленке n-InSe, тогда как, коротковолновая сторона спектра определяется поглощением в кристалле p-GaS.

Фотопроводимость гетероструктуры p-GaS-n-InSe измерялась в режиме постоянного освещения монохроматическим светом структуры со стороны сульфида галлия.



a



b

Рис. 5.5.4. а – ВАХ гетероперехода p-GaS/n-InSe, предварительно облученного лазерным излучением, в темноте (1) и при освещении (2) светом лампы накалывания 200 лк, б - Спектральная зависимость фототока гетероструктуры p-GaS/n-InSe.

На рисунке 5.5.5 представлены спектры фототока гетероструктуры при температурах 100 и 295 К. При 100 К, участок спектра в области 2,4-2,9 эВ является спектром отдельного кристалла GaS, с шириной запрещенной зоны 2,53 эВ, которая проявляется в виде горба на спектре при той же энергии. С дальнейшим увеличением энергии кванта фоточувствительность кристалла возрастает и выше 2,7 эВ остается постоянной. Такая зависимость объясняется наличием пяти подзон в зоне проводимости, на которых неравновесные электроны обладают разными временами жизни и почти отсутствием поверхностных ре-

комбинационных центров в GaS.

При 295 К в области выше 2,53 эВ происходит гашение фототока. Предполагаем, что оно обусловлено тепловым опустошением мелких уровней прилипания в GaS. Наличие в GaS мелких уровней прилипания обнаружено в работе [324, 325]. На спектре фототока проявляется примесная фотопроводимость в области 2,1– 2,4 эВ, т.е. у края собственной фотопроводимости, которая усиливается с увеличением температуры. Отсутствие вкладов неравновесных носителей тока, генерированных оптическим поглощением в тонкой пленке селенида индия на фототок обусловлена наличием потенциальных барьеров для электронов и дырок на границе гетероперехода p-GaS/n-InSe и их высокоскоростными рекомбинациями в области объемного заряда.

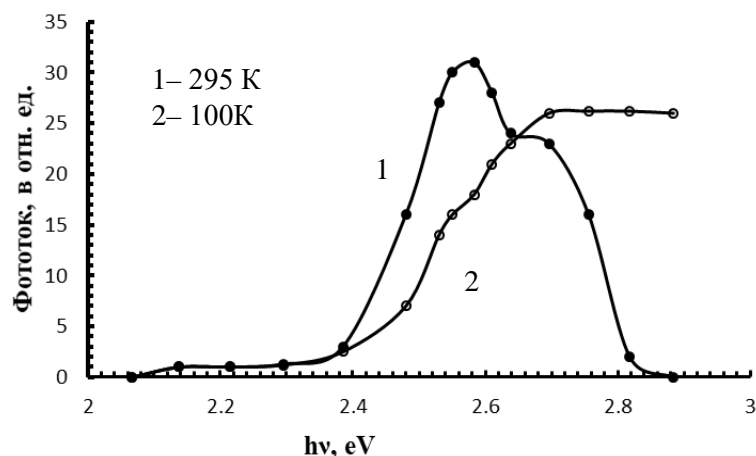


Рис. 5.5.5. Спектры фототока гетероструктуры p-GaS-n-InSe при освещении со стороны GaS.

На рисунке 5.5.6 представлены спектры фотолюминесценции гетероперехода p-GaS/n-InSe под действием 3-ей гармоники Nd:YAG лазера ($\hbar\omega = 3,70$ эВ). Возбуждение осуществлялось со стороны GaS (широкозонное окно). Наблюдаемые линии излучения условно можно разделить на две части: Коротковолновые линии излучения с максимумами $\lambda_1=490$ нм (с полушириной ~ 10 Å) и $\lambda_2=561$ нм относятся к излучениям, связанным с GaS (рис. 5.5.6, кривые а и б), а длинноволновые линии излучения $\lambda_3 =975$ нм и $\lambda_4 =986$ нм относятся к

тонкой пленке InSe (рис. 5.5.6, кривая с).

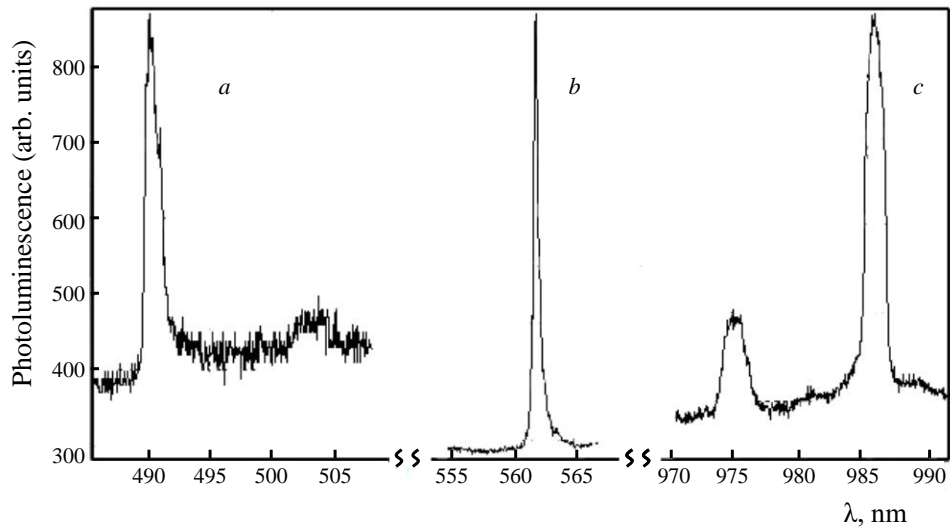


Рис. 5.5.6. Спектры люминесценции гетероперехода p-GaS/n-InSe под действием лазерного излучения.

По нашему мнению, коротковолновая линия излучения λ_1 соответствует оптическому переходу в области края полосы поглощения GaS, поскольку ширина запрещенной зоны GaS равна 2,53 эВ [319]. Излучение с максимумом λ_2 может быть обусловлено акцепторным уровнем, расположенным в запрещенной зоне GaS с энергией активации $E_a=0,37$ эВ, или вакансией Ga [326]. Что касается длинноволновой линии излучения, относящейся к InSe, оно довольно известная линия излучения, связанная с оптическим переходом зона-зона ($\hbar\omega=1,27$ эВ) и аннигиляцией свободных экситонов ($\hbar\omega=1,25$ эВ) с энергией связи ~ 20 мэВ [327].

На рисунке 5.5.7 представлена кривая релаксации фототока в гетеропереходе p-GaS/n-InSe. Исследование кривых релаксации неравновесной фотопроводимости под действием лазерного излучения также подтверждает наличие двух каналов рекомбинации в GaS, собственный и примесный. Релаксация фототока происходит через быстрый и медленный каналы рекомбинации. Быстрое время релаксации, составляющее $\tau\sim 15$ мкс, связано с собственным переходом, а

медленное, обусловлено примесным возбуждением с $\tau \sim 200$ мкс [328].

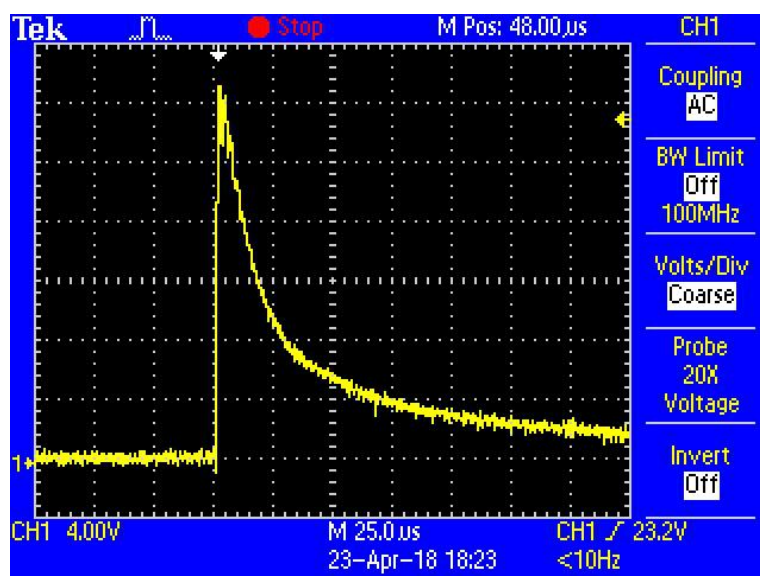


Рис. 5.5.7. Кривая релаксации фототока в гетеропереходе р-GaS/n-InSe под действием лазерного излучения.

5.6. Наноструктурированные тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на пластине пористого кремния

Сложные полупроводники, такие как $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, важны из-за их фотогальванических, фотоэлектрохимических и электролюминесцентных применений, и поэтому им уделяется большое внимание. В последнее время было предпринято много усилий по производству наноразмерных материалов, поскольку электрические и оптические свойства можно варьировать с помощью химического контроля размера, стехиометрии и разделения частиц. Эти материалы были синтезированы различными методами, включая пиролиз металлоорганических соединений и золь-гель синтез. В последние годы наблюдается значительный интерес к использованию тонких пленок в солнечных элементах [329-331]. Фотоэлектрические свойства этих гетеропереходов нашли практическое применение в фототранзисторах и солнечных элементах. Однако в физике и технике гетеропереходов есть и другой важный аспект - создание, ис-

следование и практическое применение неидеальных гетеропереходов. Наблюдается большой набор разнообразных эффектов и явлений в неидеальных гетеропереходах, связанных с различными свойствами полупроводников на обеих стыковых областях гетероконтактов [332-334]. Перспективность практического применения неидеальных гетеропереходов, связана в первую очередь с более экономичной технологией создания поликристаллической гетероструктуры по сравнению с монокристаллической [335-337].

Пористый кремний привлек большое внимание благодаря своей фотолюминесценции при комнатной температуре в видимом диапазоне. Как мы знаем, объемный кристаллический кремний имеет непрямую щель в 1,1 эВ при комнатной температуре, что приводит к очень неэффективной излучательной рекомбинации и образованию света в инфракрасной области. Таким образом, сильное излучение видимого света в пористом кремнии совершенно неожиданно, и такая структура может иметь большое разнообразие морфологий и размеров частиц. Пористый кремний проявляет другие особенности по сравнению с объемным кремнием, такие как смещение края фундаментального поглощения в коротковолновую область и фотолюминесценцию в видимой области спектра. Однако сообщается о другой гипотезе, о фотолюминесценции с поверхности пористого кремния. Пористый кремний состоит из сети наноразмерных кремниевых проволок и пустот, которые образуются при электрохимическом травлении пластин кристаллического кремния в растворе электролита на основе плавиковой кислоты при постоянных условиях анодирования. Точный контроль пористости и толщины позволяет настраивать оптические свойства пористого кремния и открывает двери для множества приложений в технологии оптоэлектроники [338-340]. Такие структуры состоят из частиц кремния размером в несколько нанометров, разделенных пустотами. Следовательно, слои пористого кремния рассматриваются как наноматериалы, которые могут быть получены путем электрохимического травления кремниевой пластины. Структуры пористого кремния обладают хорошей механической прочностью, химической стабильностью и совместимостью с существующей кремниевой технологией, по-

этому имеют широкую область потенциальных применений, таких как волноводы. Во втором разделе проводится синтез и определение характеристик электрохимически анодированных нанокристаллических слоев пористого кремния, затем установка был использован в качестве устройства солнечного элемента с гетеропереходом nano-CdS/PS и при исследовании электрических свойств гетероперехода [341]. Данный параграф посвящен исследованию гетероструктуры ZnCdS/por-Si/p-Si. Пленки ZnCdS могут быть успешно использованы при создании фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии с поглощающим слоем на основе кремния.

Несмотря на достаточно большое внимание, уделяемое гетероструктурам ZnCdS/por-Si/p-Si, механизмы протекания тока в них изучены недостаточно. В то же время такие исследования актуальны, так как особенности механизмов протекания тока в значительной степени определяют основные характеристики полупроводниковых приборов.

Тонкие пленки CZTS были электроосаждены потенциостатически на подложках ITO и por.Si, нанесенных на полиэтилентерефталат (ПЭТ). Перед нанесением была принята предварительная обработка подложки, состоящая в ультразвуковом обезжиривании в органических растворителях (первый этап: ацетон, второй этап: изопропиловый спирт, 15 мин каждый этап), чтобы получить однородные отложения.

Для изготовления гетеропереходов использовались пластины c-Si p-типа (удельное сопротивление 2,5 Ом·см и толщина 0,2 - 0,3 мм) из (100) использовали в качестве подложки. Перед анодированием поверхность подложек c-Si травили в водном растворе HF, затем промывали в дистиллированной воде (температура 80 °C) и этиловом спирте, после чего сушили на воздухе. Анодирование поверхности подложки c-Si проводилось в тефлоновой камере с Pt-катодом. Для формирования пористого кремния использовали раствор HF:этанол (1:1). Напряжение анодирования, плотность тока и время анодирования составляли 30 В, 40-70 мА/см² и 30-1800 с, соответственно. В зависимости от тока и времени анодирования на поверхности c-Si получали пористый

Si с размером пор 7 – 50 нм [342].

Осаждение проводили потенциостатически в атмосфере азота при комнатной температуре из деаэрированного водного раствора, содержащего CuSO_4 (0,01 M), ZnCl_2 (0,01 M), SnCl_4 (0,02 M) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,2 M). Для оптимизации стехиометрии осадка были испытаны электрохимические ванны различного состава, полученные смешиванием различных объемов вышеперечисленных растворов. Конечный pH был около 5, его получали добавлением молочной кислоты и NaOH (10M). Электроосаждение проводили в течение 45 мин при потенциале -1,05 В относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ); электрохимические эксперименты проводили с использованием потенциостата/гальваностата PAR (модель PARSTAT 2273). Использовалась стандартная трехэлектродная ячейка с платиновой сеткой в качестве противоиэлектрода и SCE в качестве эталона.

Морфологический анализ проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией FEI (FEG) (модель QUANTA 200F). Чтобы обеспечить надежность различных характеристик, они были выполнены на разных частях одного и того же образца. Пленки также были охарактеризованы рентгенодифракционным анализом с использованием дифрактометра Itai-Structures (APD2000), использующего $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=0,154$ нм) в качестве источника, с шагом $0,02^\circ$ и временем измерения 0,5 с для каждого шага. Ячейка была снабжена плоскими кварцевыми окнами для обеспечения освещения образца, полученного с использованием Хе-лампы мощностью 150 Вт (Oriel), соединенной с монохроматором УФ/видимого света (Baush Lomb), установленным в оптическую линию с кварцевой оптикой. Компьютеризированный электрометр/мультиметр 619 использовался для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных солнечных элементов с использованием имитатора солнечной энергии с интенсивностью света, скорректированной до плотности мощности $100 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ (AM1.5). Результаты характеристики материалов и оценки устройств, представлены и обсуждаются в следу-

ющем разделе.

Морфологию PS исследовали с помощью СЭМ (рис. 5.6.1). Данные СЭМ показывают, что увеличение плотности тока анодирования приводит к увеличению результирующего размера пор и значительному уплощению поверхности между порами.

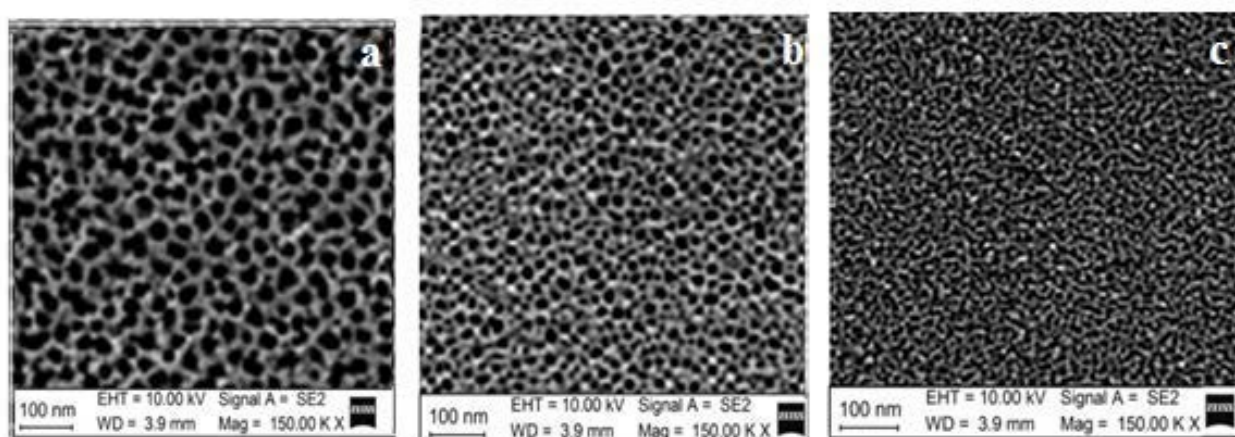


Рисунок 5.6.1. SEM изображения пористого кремния, приготовленного при различных режимах анодирования: (а) 30В; 70 мА/см²; 1800 сек; (б) 30В; 55 мА/см²; 1800 сек; (в) 30 В; 40 мА/см²; 400 сек.

Чтобы получить более прямое представление о поверхностных структурных особенностях пленок, было выполнено изображение SEM. СЭМ-изображения тонких пленок CZTS, осажденных при потенциале 0,86 В на с-Si/PS (с размером пор 10; 20 и 30 нм), представлены на рисунке 5.6.2.

Пленки, нанесенные на подложки с размером пор 10 нм, имеют микротекстурную структуру. Размеры зерен находились в диапазоне от ~20 до 70 нм. Как видно из рисунка 5.6.2,в, при использовании в качестве подложки кремния с размером пор 10 нм размер нанозерен уменьшается за счет контролируемого процесса зародышеобразования, и наноразмерные зерна равномерно распределяются по поверхности.

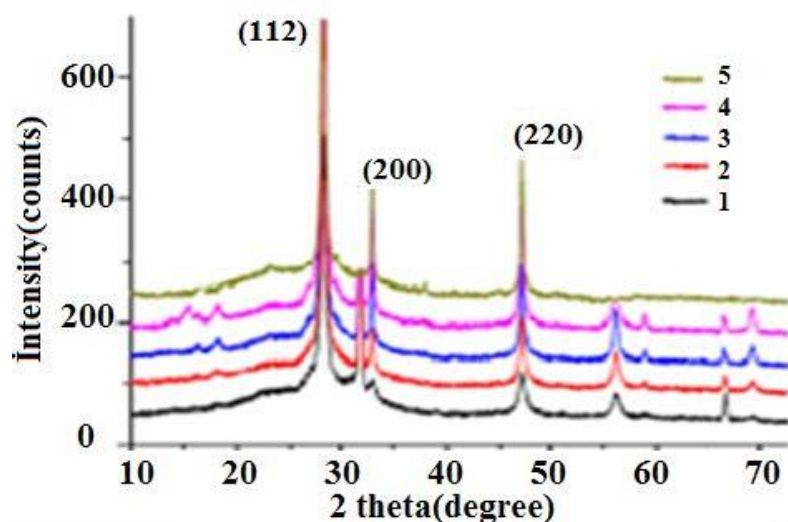


Рис.5.6.2. Рентгенограммы электроосажденных поликристаллических высокоориентированных тонких слоев $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ на подложках стекло/ITO (1) и Por-Si (2,4-20 нм, 3,5-10 нм), до (2,3) и после (4,5) термическая обработка.

Размер частиц, определенный с помощью СЭМ, составляет 80-190 нм. Как видно из изображений SEM, пленки ZnCdS демонстрируют текстуру нанозерен с увеличением размера пор с 10 до 30 нм (рис. 5.6.1,b). Размер зерен отличался друг от друга, что указывало на неравномерную скорость роста зерен. Направление прохода соответствует положительной полярности внешнего смещения на слоях с-Si. Степень ректификации увеличивается от 180 до 1100 с увеличением размера пор от 10 до 20 нм. Дальнейшее увеличение размеров пор приводит к резкому снижению ректификации (~12-15). Предполагается, что изменение значения коэффициента выпрямления в зависимости от размера пор происходит за счет молекул кислорода или азота, так как для удаления избыточной воды из пор и пленок гетеропереходы высушивались на воздухе сразу после осаждения (в состоянии осаждения). гетеропереходы). Как видно из рисунка, размером кристаллитов пленок CZTS можно управлять, подбирая размер пор кремния.

В зависимости от состава электролитической ванны, используемой для

процесса осаждения, можно было получить различные покрытия CZTS, характеризующиеся различным химическим составом. Необходимо было исследовать различные ванны, прежде чем найти наилучшие экспериментальные условия, ведущие к получению пленок CZTS с подходящим составом для применения в солнечных элементах. Нами проверено влияние состава ванны на кинетику осаждения, а также на морфологию и состав пленки при варьировании объемов смешанных исходных растворов. Был получен достаточно плотный слой CZTS, равномерно покрывающий всю площадь подложки, контактировавшую с раствором. Тонкая пленка после осаждения была аморфной, как видно из рентгенограммы, о чем здесь не сообщается, поскольку она практически плоская. Термическая обработка позволила бы изменить структуру пленки, но мы ее не проводили из-за подложки ITO/PET, которую нельзя было подвергать воздействию высоких температур (PET разлагается примерно при 340°C). Фактически отжиг будет эффективен при температурах выше 400°C, а значит, необходимо менять подложку. Дальнейшие исследования продолжались на других подложках, чтобы подтвердить возможное влияние термической обработки, как на кристаллографическую структуру, так и на химический состав осадка.

Предпочтительная ориентация структуры находится в направлении $\langle 002 \rangle$ с соответствующим пиком XRD при $2\theta = 26,3^\circ$. Однако пик (002) не использовался для оценки размера кристаллитов, так как он совпадает с пиком ITO. В результате для этой цели был использован следующий более высокий пик, который является пиком (101) при $2\theta \sim 28,1^\circ$. Расчетные размеры кристаллитов по уравнению Шеррера составили ~ 21 нм и 63 нм до и после отжига соответственно. Расстояние d , полученное для отожженного образца, составило 3,186 Å. Соответствующие 2θ и d -интервал для эталонного файла составляют $28,2^\circ$ и 3,164 Å соответственно. На рисунке 5.6.2 видно, что электроосажденный $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ сильно ориентирован в $\langle 111 \rangle$ направление с кубической структурой.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из эффективных способов анализа поверхности p -Si/10 нм пористого Si/CZTS; тонкие пленки

благодаря высокому разрешению и мощному программному обеспечению для анализа (рис. 5.6.3).

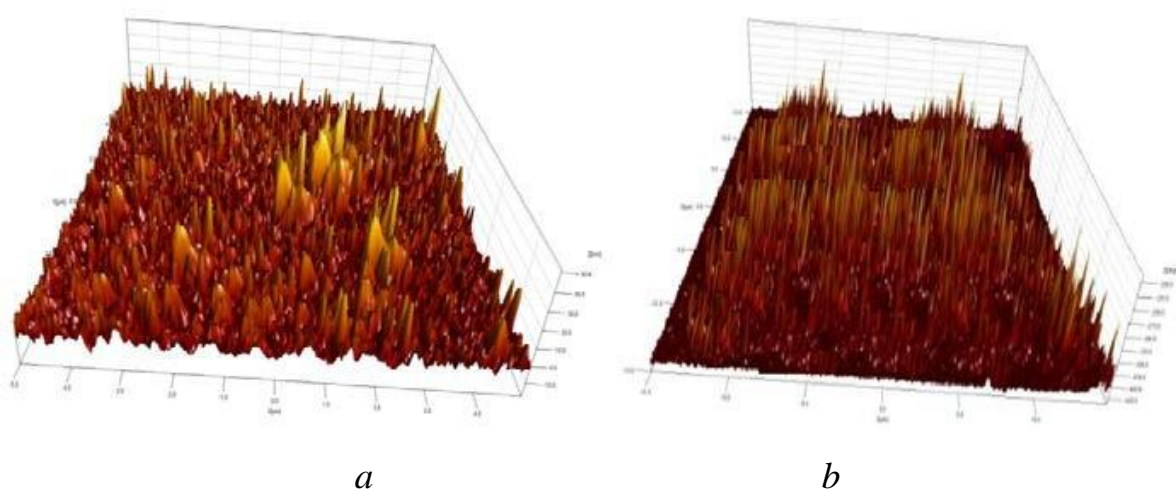


Рис.5.6.3. АСМ-изображения электроосажденных пленок: (а) p-Si/пористый Si 20 нм/CZTS; (б) p-Si/10 нм пористого Si/CZTS.

Кривые вольт-амперных характеристик являются наиболее часто используемым инструментом характеристики устройств. В этом методе ток измеряется как функция напряжения гетероперехода как в темноте, так и на свете. На рисунке 5.6.4, представлены ВАХ при освещении с интенсивностью мощности при комнатной температуре гетероперехода nano-CZTS/ПС, содержащего слой ПС, приготовленные при различных временах травления (10, 20 и 30) мин. В общем, прямой темновой ток генерируется из-за потока основных носителей, и приложенное напряжение инжектирует основные носители, что приводит к уменьшению значения встроенного потенциала и уменьшению ширины обедненного слоя.

В этом случае молекулы кислорода или азота, адсорбированные порами кремния, создают акцепторные состояния в области соединения и, таким образом, усиливают акты рекомбинации. Установлено, что степень адсорбции зависит от размера пор.

Для подтверждения этого факта гетеропереходы нагревались в вакууме при 50-70 °С и снимались ВАХ в вакууме. Установлено, что выпрямление в

гетеропереходах с размером пор 10 и 20 нм практически не изменилось.

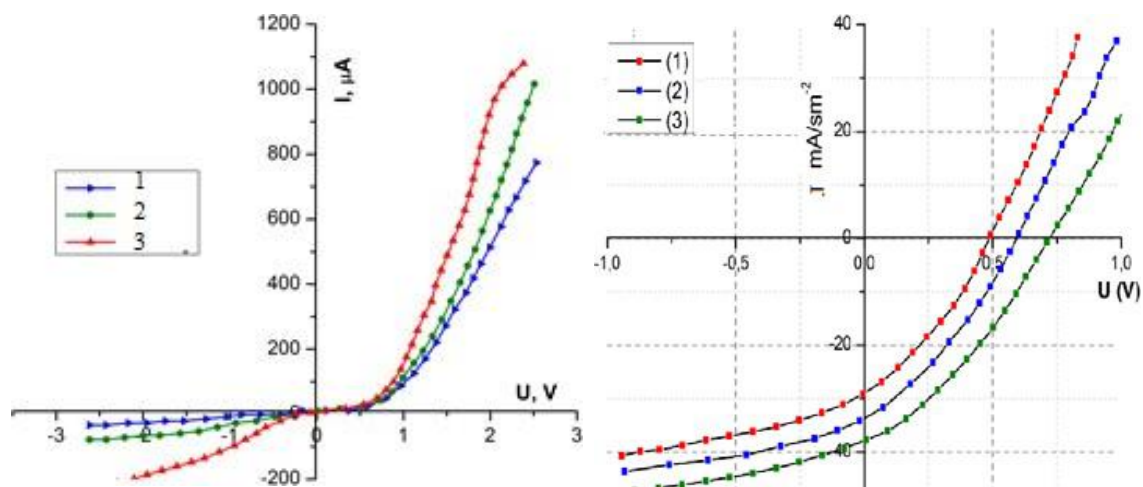


Рис.5.6.4. ВАХ гетероперехода Нано-ЦЗТС/ПС до (1) и после (2, 3) ТО при различных временах травления (2-20 и 3-30) мин

Также ток обратного смещения содержит две области в области напряжения, ток увеличивается с ростом приложенного напряжения, и преобладает ток генерации. Кроме того, выпрямление вольт-амперных характеристик может быть связано с наличием потенциального барьера гетероперехода на границе CZTS/PS. Коэффициент выпрямления указывает на отношение между прямым и обратным током при определенном приложенном напряжении смещения. Из-за высокой плотности состояний слоя nPS, которая приводит к экранированию внутреннего поля внутри слоя nPS, это поле будет почти однородно распределено по слою nPS при более высоких напряжениях ($V > 1 \text{ V}$), поэтому прямое смещение характеристики будут контролироваться сопротивлением слоя PSi. Этот результат объясняет снижение тока протекания при прямом смещении с увеличением времени травления слоев nPS, поскольку пористость слоя nPS увеличивается со временем травления и, следовательно, сопротивление слоя nPS становится слишком высоким, что приводит к низкому прямому току. Фототок наблюдался только при обратном смещении, и из этого рисунка видно, что наличие светового освещения сильно увеличивает

обратный ток. Фототок всегда находится в обратном направлении смещения из-за его увеличения за счет увеличения ширины обедненной области. Увеличение обратного напряжения смещения приводит к увеличению внутреннего электрического поля, что приводит к увеличению вероятности разделения электронно-дырочных пар.

Влияние условий подготовки слоя nPS, таких как время травления, оказывает очень важное влияние на характеристики фототока устройства, где из рисунка 5.6.4 видно, что фототок уменьшается с увеличением времени травления. Этот результат можно объяснить тем, что пористость слоя nPS увеличивается с увеличением времени травления. Увеличение пористости приводит к увеличению удельного сопротивления слоя nPS; следовательно, фототок уменьшится.

Исследованные нами вольт-фарадные характеристики показали, что изменение емкости в зависимости от напряжения обратного смещения в диапазоне (0-1) В для гетероперехода нано-CZTS/PS, изготовленного при разном времени травления (10 и 20) мин, показано на рисунке 5.6.5. Из этого рисунка видно, что емкость уменьшается с увеличением обратного смещения. Это уменьшение было нелинейным, так что емкость становится постоянной примерно при высоких напряжениях. Такое поведение связано с увеличением ширины области обеднения, что приводит к увеличению встроенного напряжения; из этого рисунка видно, что емкость при нулевом напряжении смещения (C_0) уменьшается с увеличением времени травления слоев nPS. Это связано с увеличением пористости с увеличением времени травления, что приводит к увеличению ширины области обеднения и уменьшению емкости.

Соотношение между обратным квадратом емкости (C^{-2}) и обратным смещением при различных значениях времени травления показано на рисунке 5.6.5. Для структуры была получена линейная зависимость между C^{-2} и напряжением обратного смещения, эта линейная зависимость показывает, что развязка была резкого типа. Пересечение прямой линии с осью напряжения в точке ($1/C^2 = 0$) представляет встроенное напряжение. Предполагая, что полу-

ченный переход является односторонним, эти данные были рассчитаны по модели Андерсона.

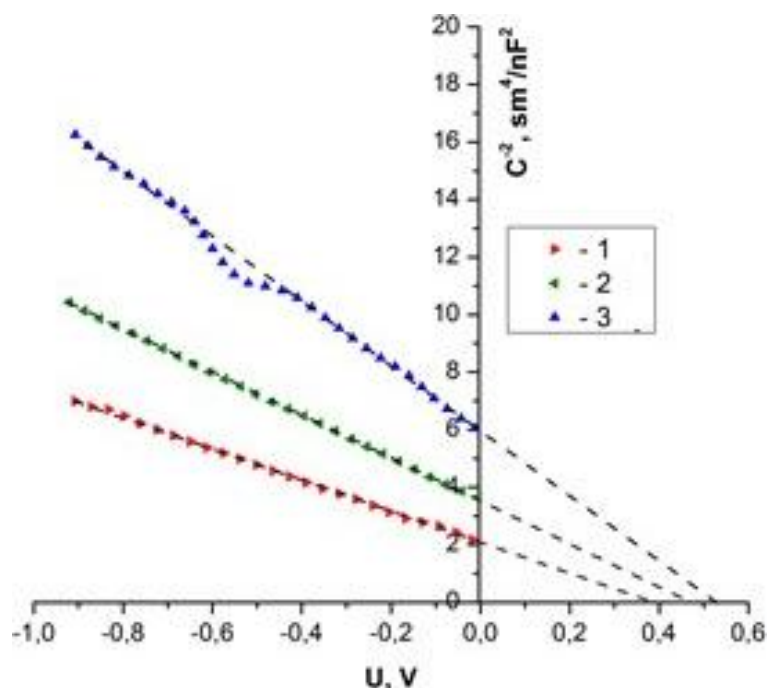


Рис.5.6.5. ВФХ в темноте и в условиях засветки при прямом и обратном напряжении смещения для гетероперехода Нано-ЦЗТС/ПС до (3-20 мин, 1-10 нм) и после (2 - 10 мин) ТО

Чтобы объяснить причину этого, мы исследовали спектральное распределение фототока (J_{ph}) в зависимости от размера пор кремния и морфологии пленок ZnCdS в диапазоне длин волн 300-1300 нм (рис. 5.6.6). Установлено, что профиль спектра фототока зависит от размера пор и морфологии пленок CZTS.

Коротковолновый пик для гетеропереходов с размером пор 7,4 нм наблюдается при 640 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны пленок CZTS. Пленки, нанесенные на кремний с размером пор 10 нм, демонстрируют микроструктурную морфологию, как показано на изображениях СЭМ.

Однако длинноволновый пик спектра при 1125 нм обусловлен прямыми межзонными переходами в с-Si. Из рисунка 6 видно, что гетеропереходы де-

монстрируют хороший фотоотклик в диапазоне длин волн 510 - 650 нм. Предполагается, что это связано с поглощением света пористым кремнием. При увеличении размера пор до 10 нм наблюдается смещение пика при 640 нм в коротковолновую область спектра, что связывается нами с наноструктурными свойствами пленок CZTS, т.е. увеличением ширины запрещенной зоны с уменьшением размеров кристаллитов в пленках.

Однако увеличение оптического пути света в наноструктурированных пленках приводит к увеличению степени поглощения света, поэтому гетеропереходы с размерами пор 10 нм показывают большую эффективность по сравнению с гетеропереходами с размерами пор 7,4 нм.

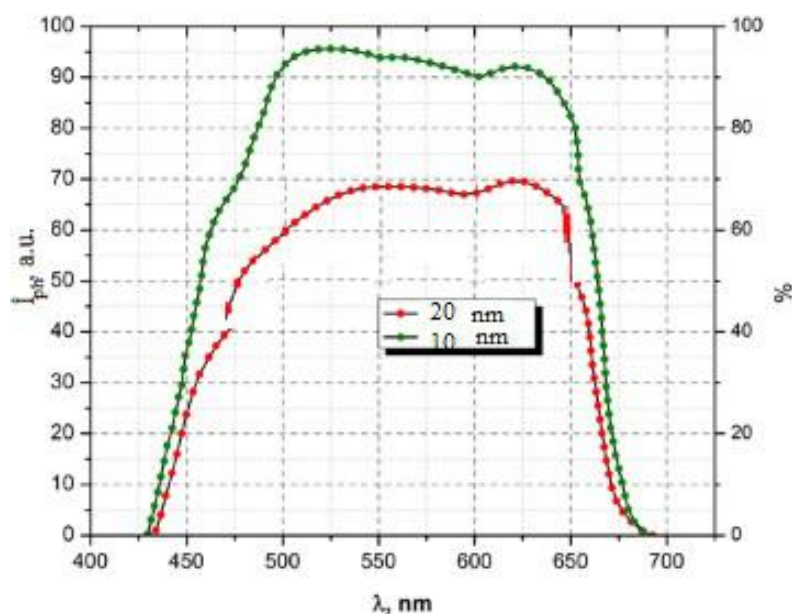


Рис.5.6.6. Спектральное распределение фототока в гетеропереходах в зависимости от размера пор в Si.

5.7. Оптические и люминесцентные свойства наночастиц GaSe легированных редкоземельными элементами Nd, Er и Dy

В качестве катионного раствора для получения тонкой пленки GaSe<Dy>, использовали смесь катионного раствора GaCl₃ и раствора пентагидрата

нитрата диспрозия ($Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) в воде. Желтый Пентагидрат нитрата диспрозия, имеющий желтый цвет, растворяется в воде при температуре 88,6 °С, а при охлаждении до комнатной температуры, выпадает в осадок на дне воды. Поэтому после растворения 4,3563 г кристалла $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в виде порошка в 25 мл воды при температуре 89 °С, его смешивали с 250 мл. раствора соли $GaCl_3$. Полученный катионный раствор, при комнатной температуре в темноте не давал осадка. Для получения наночастиц GaSe легированных эрбием методом SILAR, использовали водный раствор 0,03 % моля натриевой соли селеносульфата с ионной активностью $pH \approx 9$. Катионный раствор состоял из раствора в воде и винной кислоте, солей $GaCl_3$ и $ErCl_3$ с ионной активностью $pH=2$. В соединении $ErCl_3$, эрбий ведет себя как трехвалентный атом. Как и атомы галлия, атомы трехвалентного эрбия могут располагаться в катионных узлах соединения GaSe. Следовательно, примеси Er могут фундаментальным образом изменить структуру наночастиц, заменив связь Ga-Ga на связь Ga-Er. Для получения наночастиц GaSe<Nd>, в качестве анионного раствора использовался водный раствор 0,03 % моля селеносульфата натрия с ионной активностью $pH=9$. В качестве катионного раствора, использовалась смесь катионного раствора $GaCl_3$ и раствора хлорида неодима $(NdCl_3) \cdot 10H_2O$ в воде.

Спектры оптического поглощения наночастиц GaSe снимали на монохроматоре JOBIN-YVON с дифракционной решеткой. В качестве приемника использовался ФЭУ-100. Сигнал на выходе подавался на цифровую нестационарную систему (transient digitizer system). При этом использовались запоминающий осциллограф (Le Groy 9400), а также компьютерная система (Board Master 800 ABI 8).

На рисунке 5.7.1 показаны спектры оптического поглощения наночастиц GaSe<Dy,Er,Nd>. Так как анализ спектров проводился с помощью математической программы, основанной на правиле Урбаха, энергии оптических переходов рассчитывались для каждого участка, удовлетворяющего квадратичной зависимости коэффициента поглощения от длины волны в спектре.

Среди этих энергий была выбрана та, которая соответствует запрещенной

энергии вещества. Помимо края фундаментального поглощения (~ 600 нм), спектр поглощения наночастиц GaSe простирается в коротковолновую область спектра (~ 336 нм). Сравнение спектра поглощения наночастиц GaSe с его энергетической диаграммой, позволяет говорить о том, что помимо перехода $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^-$ расположенного в центре зоны Брюллюэна на краю фундаментального поглощения, коротковолновый максимум связан с $M_2^- \rightarrow M_1^+$ переходом ($\sim 3,69$ эВ) [342]. На наш взгляд, особенности, наблюдаемые в спектре поглощения наночастиц GaSe<Dy,Er,Nd>, связаны с электронными переходами, создаваемыми редкоземельными элементами Dy, Er, Nd в кристаллической решетке GaSe [343].

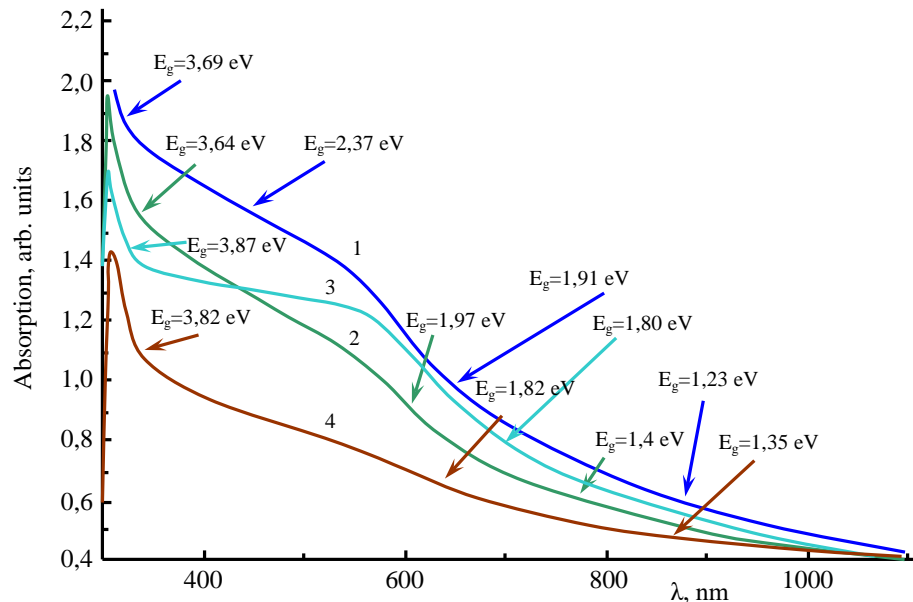


Рис. 5.7.1. Спектры поглощения наночастиц $GaSe\langle Dy, Er, Nd \rangle$, выращенных на стекле: 1 – $GaSe$; 2 – $GaSe\langle Er \rangle$; 3 – $GaSe\langle Nd \rangle$; 4 – $GaSe\langle Dy \rangle$.

Спектр люминесценции наночастиц GaSe резко отличается от спектра люминесценции, наблюдаемого в его объемных кристаллах (рис. 5.7.2). Если спектр люминесценции кристаллов GaSe в основном связан с экситонными переходами, присутствующими на краю фундаментального поглощения, и примесными переходами в длинноволновой области, то спектр люминесценции на-

ночастиц GaSe имеет тонкую структуру: два основных максимума в видимой области и ряд слабых максимумов. Такое же расположение наблюдается и в спектрах люминесценции наночастиц GaSe<Dy,Er,Nd> (табл. 5.7.1) [344].

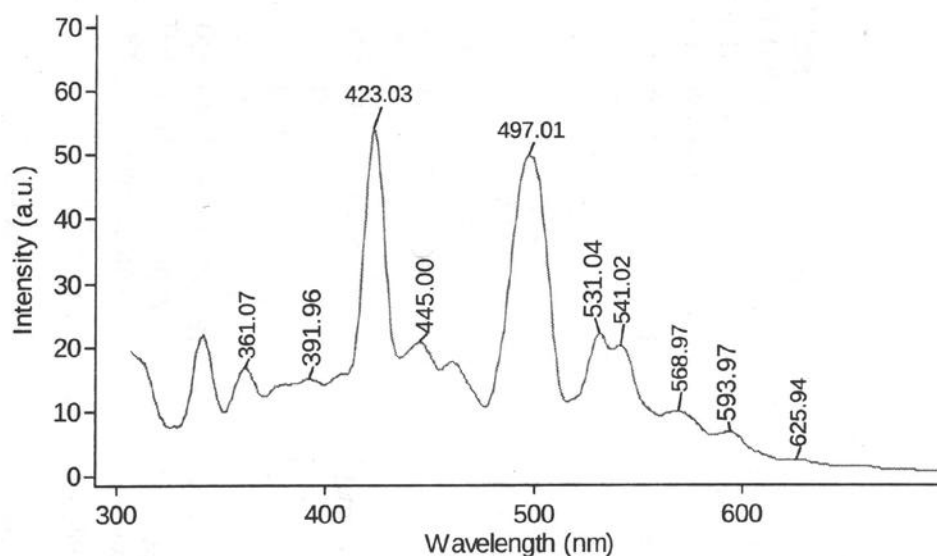


Рис. 5.7.2. Спектр люминесценции наночастицы GaSe, выращенных на стекле.

Таб. 5.7.1. Электронные переходы, наблюдаемые в наночастицах GaSe, легированных элементами Dy, Er, Nd

<i>GaSe</i> $\lambda(nm)$	<i>GaSe (Er)</i> $\lambda(nm)$	<i>GaSe (Nd)</i> $\lambda(nm)$	<i>GaSe (Dy)</i> $\lambda(nm)$
361.07	362.00	361.07	361.07
391.96	393.03	391.06	423.03
423.03	423.03	423.03	445.00
445.00	446.06	446.06	461.06
497.01	461.96	498.95	495.97
531.04	498.95	531.04	531.04
541.02	531.04	541.02	541.02
568.97	541.02	570.00	566.02
593.07	568.97	592.05	593.97
625.04	592.94		625.94
			658.98

5.8. Структурный анализ наночастиц GaSe, полученных методом химического осаждения

Исследования размерных квантовых явлений в малоизученных и в тоже время перспективных слоистых полупроводниках A^3B^6 открывают большие перспективы для конструирования на их основе новых элементов с широким спектром функциональных возможностей. Ионно-ковалентная связь между атомами в слоях и слабое Ван-дер-ваальсовское взаимодействие между ними обуславливают сильную анизотропию их физических свойств и являются основной причиной наблюдения ряда эффектов, несвойственных другим анизотропным полупроводникам. Благодаря наличию малой плотности оборванных связей на поверхности скола (менее 10^{10} см⁻²), слоистые полупроводники могут использоваться в качестве подложек для формирования квантовых точек, выращивания фуллеренов, полимеров, а также для ван-дер-ваальсовой эпитаксии в изготовлении солнечных элементов [345].

Интерес к синтезу малых частиц на основе слоистых полупроводников, ярким представителем которого является GaSe, обусловлен тем, что уменьшение размеров кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению кристаллической структуры и появлению квантовых свойств. Квантовые эффекты наблюдаются наиболее отчетливо, когда размер частиц составляет менее 10 нм. Сферическая форма нанокристаллов при этом очень важна для достижения оптимального дискретного спектра энергетических уровней квантовых точек. Метод химического осаждения из водных растворов позволяет получать полупроводниковые нанокристаллы намного меньшего размера, чем методы молекулярно-лучевой эпитаксии или литографии. Зарождение зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении приводит к форме нанокристаллитов, близкой к сферической, в то время как нанесение пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимическим осаждением – к несферической.

Наночастицы GaSe были получены модифицированным методом хими-

ческого осаждения (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction-SILAR). По формуле Дебая-Шерера были рассчитаны размеры полученных наночастиц [311]. Оценки показывают, что размеры наночастиц GaSe лежат в диапазоне $7 \div 20$ нм. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) исследована внутренняя структура и строение наночастиц GaSe. Изображения, полученные с помощью РЭМ, показывают, что полученные вещества состоят из сферических нанокристаллов, собранных в полидисперсную форму (рис. 5.8.1, а). Облучение наночастиц GaSe лазерным излучением приводит к однородному распределению наночастиц. При этом размеры наночастиц практически становятся одинаковыми (рис. 5.8.1,б).

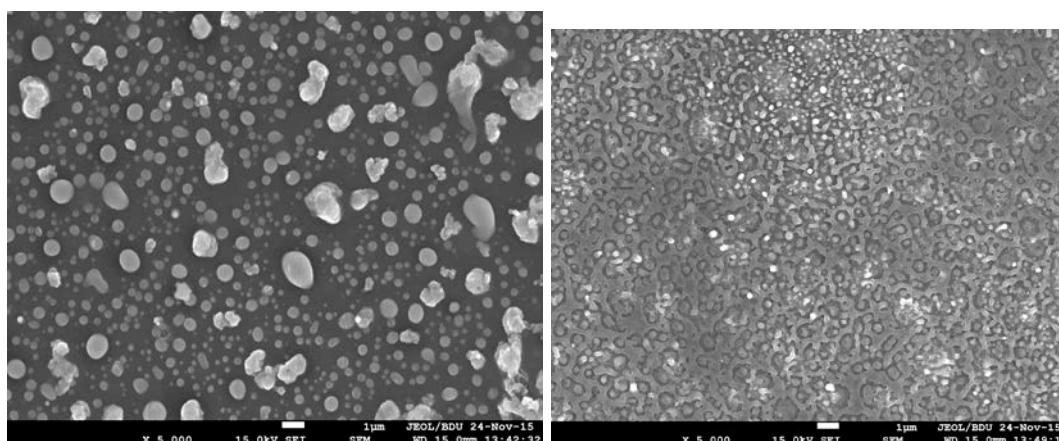


Рис. 5.8.1. РЭМ-изображения наноструктуры GaSe, выращенной на стеклянной подложке до (а) и после (б) облучения лазерным светом мощностью 6 МВт/см^2 .

На изображении наночастиц GaSe, полученном в результате АСМ-исследований, видно, что однородного распределения частиц не наблюдается (рис. 5.8.2). Метод EDAX показывает, что соотношение галлия к селену составляет $\text{Ga:Se} = 1:1$, следовательно, состав вещества находится в стехиометрическом соотношении. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, показывают, что однородного распределения наночастиц на поверхности подложки не наблюдается.

Как известно, в наночастицах изменяются многие механические, термодинамические и электрические характеристики вещества. Их оптические свойства не являются исключением. Оказалось, что частота света, излучаемого наночастицами, увеличивается с уменьшением размера этих частиц. Проведенные нами эксперименты показали, что в наночастицах GaSe наблюдается квазиразмерный эффект, ширина запрещенной зоны зависит от размеров наночастиц [313].

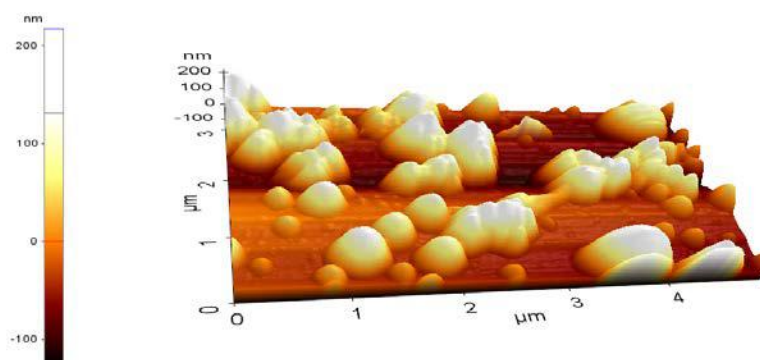


Рис. 5.8.2. АСМ-изображения наноструктур GaSe, выращенных на стеклянной подложке.

При помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), атомного силового микроскопа (AFM), спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) проведены исследования внутреннего строения и структуры полученных образцов.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы принадлежат к β -модификации GaSe ($a=3,75\text{Å}$, $c=15,94\text{Å}$) с гексагональной структурой. Пространственная группа симметрии D_{6h}^4 . На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебай – Шерера были вычислены размеры полученных наночастиц [346]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5.8.1)$$

где D -размеры наночастиц, $\kappa = 0,9$ – фактор формы линии (shape factor), $\beta = 0,1355$ - полуширина расширения максимума интенсивности (FWHM- Full Width at Half Maximum), λ – длина волны рентгеновского излучения, $\lambda=1,54\text{Å}$, θ -угол Брегга, $\cos \theta=0,99$.

Оценки показывают, что размеры наночастиц GaSe лежат в интервале $4 \div 20$ нм. Известно, что в наноструктурных полупроводниках ширина запрещенной зоны за счет квантооразмерных эффектов может увеличиваться:

$$E_g = E_g^{(\text{bulk})} + E_b \left(\frac{\pi a_B}{D} \right)^2, \quad (5.8.2)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны наноструктур, $E_g^{(\text{bulk})}$ – ширина того же вещества без наноструктур, E_b – энергия связи экситона, a_B – борковский радиус экситона, D - размеры наночастиц. Вышеуказанные параметры в GaSe имеют следующие значения [347]:

$$E_g^{(\text{bulk})} = 2,02 \text{ эВ}, E_b = 20 \text{ мэВ}, a_B = 37 \text{ Å}.$$

На основании этих значений GaSe на рисунке 5.8.3 приведена зависимость ширины запрещенной зоны наноструктур GaSe от размеров наночастиц. В качестве примера увеличение E_g построено для $D=4$ нм. Аналогично E_g может быть определено и для наночастиц любого размера. Как видно из рисунка, квантооразмерный эффект начинает существенно влиять на ширину запрещенной зоны, когда размеры наночастиц становятся меньше 10 нм.

На рисунке 5.8.4 представлены AFM изображения наночастиц GaSe на стеклянной подложке (а) и на подложке из GaSe (б). Как видно из рисунков, не наблюдается гомогенное распределение частиц. Изображения, полученные с помощью SEM показывают, что полученные вещества состоят из сферических нанокристаллов, которые собираются в полидисперсивной форме. Методом EDAX показано, что отношение галлия к селену составляет в Ga:Se=1:1, показывая, что состав вещества находится в стехиометрическом соотношении.

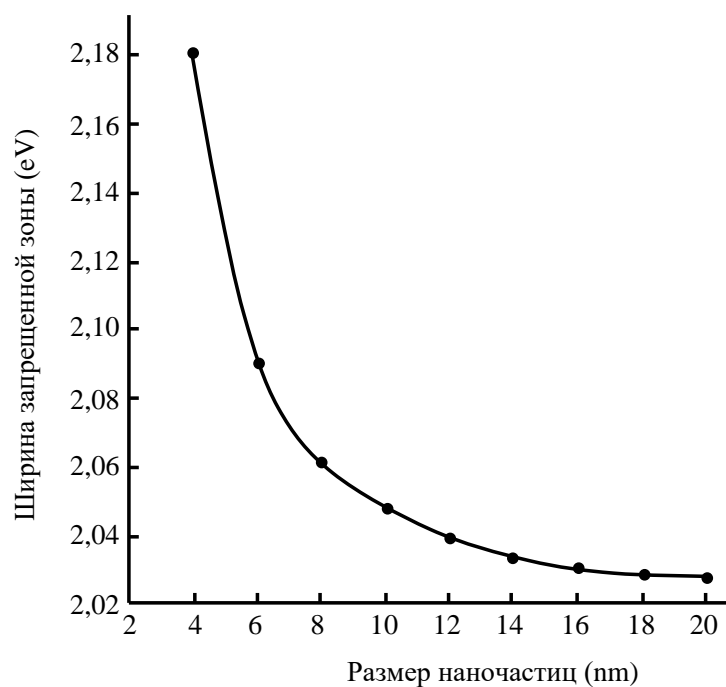


Рис.5.8.3. Зависимость ширины запрещенной зоны наночастиц GaSe от их размеров.

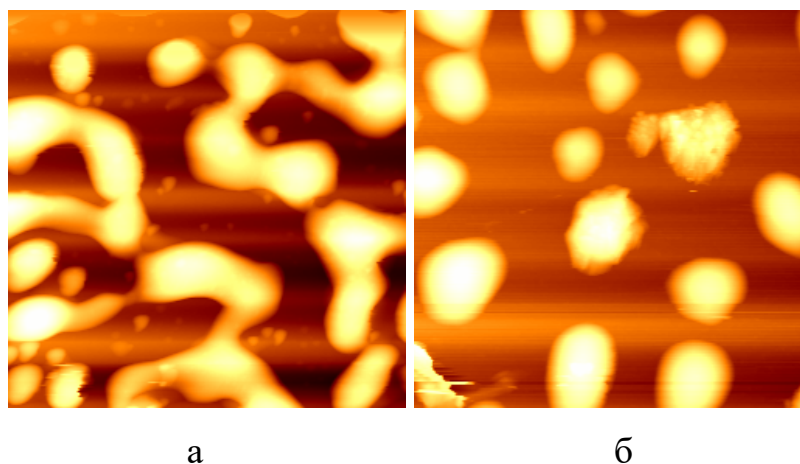


Рис.5.8.4. AFM изображения наночастиц GaSe на стеклянной подложке (а) и на подложке из GaSe (б).

Зависимость электропроводности наночастиц GaSe от температуры носит экспоненциальный характер. Из наклона прямой зависимости $\log \sigma = f(1/T)$ определена энергия активации носителей тока, которая равна $E = 0,32$ эВ. На рис. 5.8.5 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) наноструктур GaSe при разных температурах. Как видно из рисунка, при малых значениях

приложенного внешнего напряжения ВАХ оказывается линейной, что объясняется током равновесных носителей заряда, а при относительно больших – определяется закономерностями протекания токов, ограниченных объемным зарядом [348].

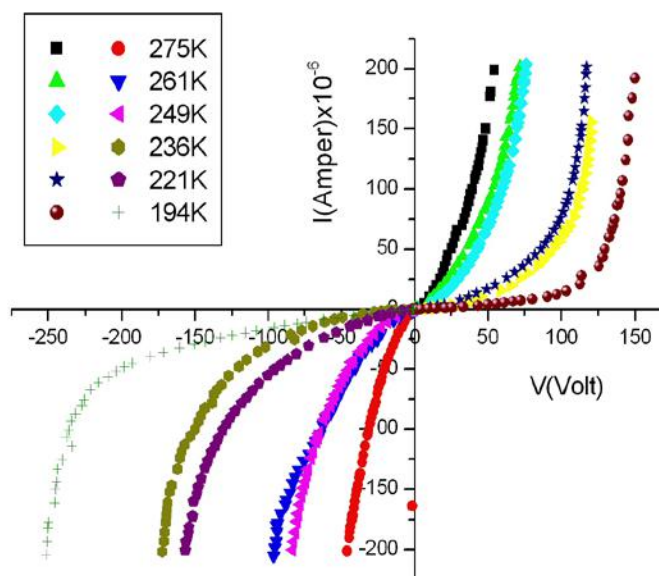


Рис.5.8.5. Вольтамперные характеристики наноструктур GaSe при разных температурах.

Экспоненциальный участок ВАХ достаточно хорошо описывается уравнением:

$$I = I_0 \exp(eU / \beta kT). \quad (5.8.3)$$

При этом $\beta = 1,2 - 2,0$. Причем с уменьшением температуры величина этого участка уменьшается, что указывает на наличие генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда.

5.9. Влияние электрического поля и лазерного возбуждения на спектры поглощения и люминесценции тонких пленок GaSe и InSe

На рисунке 5.9.1,*a* приведены спектры пропускания GaSe при различных значениях электрического поля, приложенных к образцу. При приложении к

образцу поля в направлении, параллельном оптической оси \vec{c} , наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра. С увеличением напряженности поля до 20 В/см, смещение края полосы поглощения составляет 50 нм. Аналогичное смещение в образцах InSe при приложенном электрическом поле 7,3 В/см составляет 88 нм. Зависимость величины сдвига края полосы поглощения ($\Delta\lambda$) от приложенного электрического поля (E) для GaSe и InSe носит степенной характер $\Delta\lambda \sim E^n$, где $n=2,1 \div 2,5$.

На рисунке 5.9.1 также показаны линии спектра излучения He-Ne лазера (a) и Nd:YAG лазера (b), соответственно. Как видно из рисунков, при смещении края полосы поглощения в тонких пленках GaSe и InSe, спектры пропускания пересекают спектральную линию лазеров, следовательно, предоставляется возможность управлять интенсивностью излучения He-Ne лазера и Nd:YAG лазера, проходящего через тонкие пленки GaSe и InSe, от максимально допустимого значения, вплоть до нулевого значения, изменяя напряженность приложенного к кристаллам электрического поля.

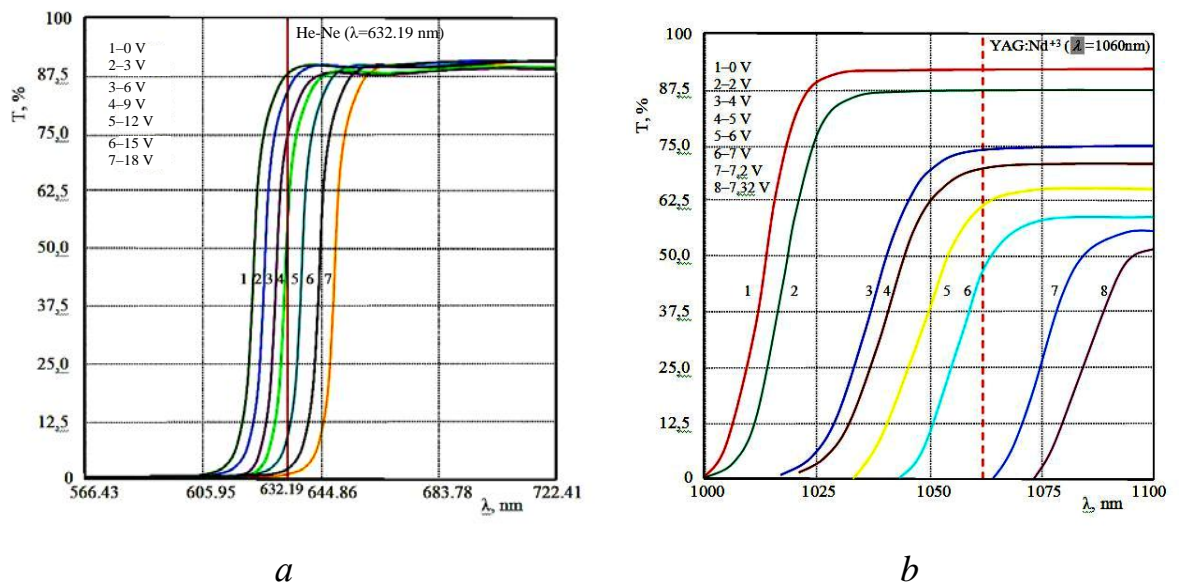


Рис. 5.9.1. Спектры пропускания GaSe (a) и InSe (b) при различных значениях приложенных к образцу электрического поля.

На рисунке 5.9.2,а представлен спектр люминесценции тонких пленок GaSe под действием 2-ой гармоникой YAG:Nd-лазера ($\lambda=532$ nm). Как видно из

рисунка, максимум спектра люминесценции ($\lambda=605$ nm) относительно спектра пропускания GaSe смещен в коротковолновую область спектра на величину 20 нм. Аналогичное коротковолновое смещение наблюдается и в спектрах люминесценции для тонких пленок InSe (рис. 5.9.2, *b*), максимум излучение ($\lambda=935$ nm) сдвинут относительно край полосы поглощения на величину 63 нм.

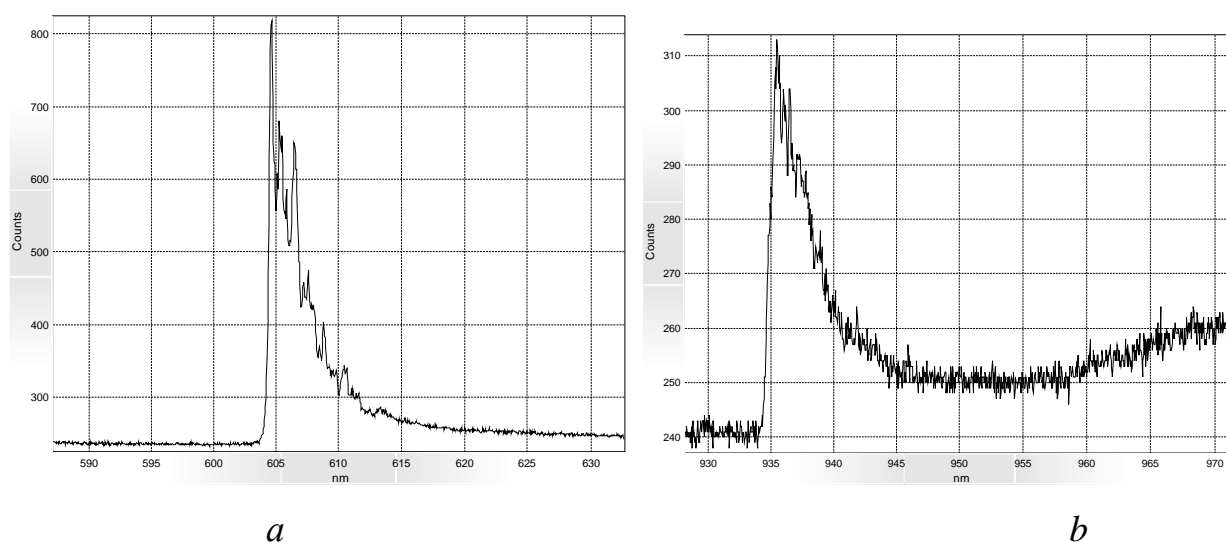


Рис. 5.9.2. Спектры люминесценции тонких пленок GaSe (*a*) и InSe (*b*) под действием 2-ой гармоники YAG:Nd-лазера ($\lambda=532$ nm).

По-нашему мнению, наблюдаемый аномально большой сдвиг края полосы поглощения слоистых кристаллов GaSe и InSe под действием приложенного электрического поля не может быть удовлетворительно объяснен с помощью эффекта Франца-Келдыша. Согласно эффекту Франца-Келдыша, “красное” смещение края полосы поглощения электрическим полем в полупроводниках недостаточно высоко по сравнению со смещениями, наблюдаемыми нами. Согласно этой модели сдвиг края поглощения (в эВ) определяется следующей формулой [349]:

$$\hbar\theta = 0.0725 (m_0/\mu)^{1/3} E^{2/3}, \quad (5.9.1)$$

где $\mu^{-1}=(m_e)^{-1}+(m_h)^{-1}$ является приведенной эффективной массой, E – приложен-

ное электрическое поле.

Подставив значения эффективных масс электронов $m_e=0,2m_0$ и дырок $m_h=0,5m_0$ для GaSe [349], а также экспериментальное значение приложенного к образцу электрического поля $E=10^3$ В/см в вышеуказанную формулу, получим, что сдвиг края поглощения, связанный с эффектом Франца-Келдыша составляет всего лишь $\approx 1,4$ мэВ, который намного меньше экспериментально полученного нами значения ≈ 50 мэВ. Аналогичная оценка для InSe при значениях $m_e=0,15m_0$, дырок $m_h=0,6m_0$ [350] и $E=3,7 \times 10^1$ В/см дает значение 0,17 мэВ, тогда как экспериментально найденное значение равно ≈ 90 мэВ. Кроме того, зависимость величины сдвига края полосы поглощения ($\Delta\lambda$) от приложенного электрического поля (E) по теории Франца-Келдыша носит сублинейный характер $\Delta\lambda \sim E^{2/3}$ [349], тогда как экспериментально наблюдается степенная зависимость $\Delta\lambda \sim E^{2,5}$.

Наиболее вероятным механизмом объяснения экспериментальных результатов, по нашему мнению, может быть связано с теплотой джоуля обусловленной электрическим полем и последующим усилением колебаний кристаллической решетки, приводящие к сдвигу края полосы поглощения. Оценки показывают, что в образце GaSe с удельным сопротивлением $\sim 10^3$ Ом·см под действием электрического поля до 85 В/см выделяются теплота джоуля $\approx 1,9$ Вт/см². Эта величина является достаточной для нагрева образца на 45-50 °С. В образцах InSe с удельным сопротивлением $\sim 10^2$ Ом·см, под действием электрического поля 50 В/см выделяется теплота джоуля $\sim 11,6$ Вт/см², которая нагревает образец до 245 °С. В пользу теплового механизма смещения края полосы поглощения ($\Delta\lambda$), также свидетельствует зависимость величины сдвига при $\Delta T = 40$ К от сопротивления (R) образцов, вырезанных из разных слитков (рис. 5.9.3). Как видно из рисунка, с уменьшением сопротивления образцов, величина сдвига края полосы поглощения увеличивается. Таким образом, стимулированный внешним электрическим полем электрический нагрев образцов, приводит к смещению края полосы поглощения в длинноволновую область спектра.

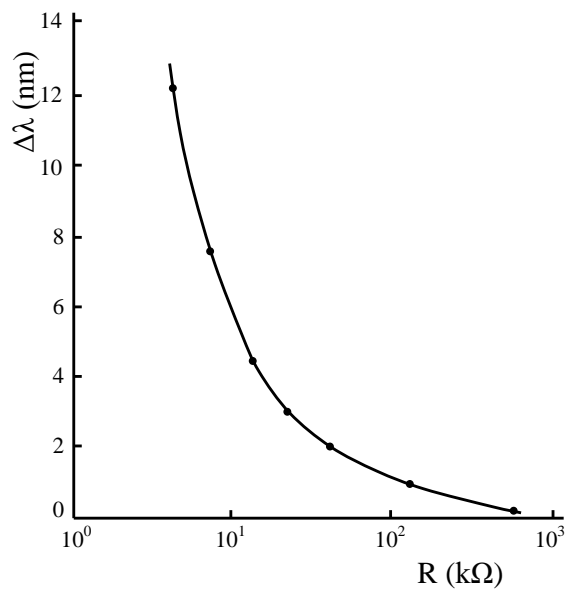


Рис. 5.9.3. Зависимость величины сдвига края полосы поглощения ($\Delta\lambda$) от сопротивления (R), использованных в эксперименте образцов InSe.

Следует отметить, что вышеприведенное объяснение является не очень завершенным, так как не отвечает на основной вопрос: почему в слоистых веществах наблюдается аномально большой сдвиг края полосы поглощения, тогда как, в классических полупроводниках, типа как Si, Ge, GaAs, этого не происходит. По-нашему мнению причина такого большого смещения, связано со слоистостью структуры. Слабая связь Ван-дер-Ваальсового характера между слоями обуславливает то, что изменение ширины запрещенной зоны кристалла с температурой в слоистых кристаллах становятся более сильной, чем в кристаллах неслоистой структуры. В пользу данного предположения также свидетельствует проведенное нами экспериментальное исследование с тонкими пленками GaSe, легированные атомами бора в количестве 0.5 ат.%. В образцах GaSe, легированных атомами бора, обнаружен очень слабый сдвиг края полосы поглощения и спектров люминесценции. Известно, что легирование GaSe атомами бора, приводит к некоторому упорядочению структуры и делает легированные кристаллы слегка хрупкими. При взаимодействии атомов бора с атомами селена, образуется изотипная структура (BSe₂) с оптимальным межатомным расстоянием B–Se, равный 198(3) нм [351]. В кристаллической структуре GaSe

межатомное расстояние, составляет 247(2) нм. Естественно, при замещении в кристаллической структуре *GaSe* галлия примесными атомами бора, образуется более сильная связь с атомами *Se*, чем связь Ga – Se [352-354].

По нашему мнению, смещение излучения в спектрах люминесценции тонких пленок *GaSe* и *InSe* при высоких уровнях оптического возбуждения в сторону коротких длин волн, обусловлено заполнением подзон в зоне проводимости неравновесными носителями, генерируемыми лазерным излучением. Для достижения смещения края полосы поглощения, наблюдаемого нами, достаточно чтобы плотность состояний в подзонах была достаточно велика. Концентрация неравновесных носителей, создаваемых лазером с интенсивностью фотонов $I = 1,5 \times 10^{25}$ фотон/см²·с, длительностью $\Delta t = 12$ нс и коэффициентом фундаментального поглощения $\alpha \sim 10^3$ см⁻¹, равна $\Delta n = \alpha I \Delta t = 1,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³ [356].

В результате заполнения зоны проводимости неравновесными носителями тока с концентрацией $\sim 10^{20}$ см⁻³, происходит излучательная рекомбинация с энергией перехода электронов, больше чем ширина запрещенной зоны. Зная концентрацию неравновесных носителей, генерируемых лазерным светом, можно определить высоту зоны заполнения ΔE по формуле [355]:

$$\Delta n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_e \Delta E)^{3/2}. \quad (5.9.2)$$

Используя значения эффективной массы для *GaSe* ($m_h = 0,5m_0$) [349] и *InSe* ($m_e = 0,15m_0$) [350], а также зная концентрацию неравновесных носителей ($\Delta n = 1,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³), с помощью уравнения (2), можно определить ΔE . Оценки показывают, что для заполнения зон в *GaSe* на величину $\Delta E \approx 50$ мэВ, требуется концентрация неравновесных носителей $\sim 1,8 \times 10^{19}$ см⁻³, а для заполнения зон в *InSe* на величину $\Delta E \approx 90$ мэВ, требуется концентрация неравновесных носителей $7,5 \times 10^{18}$ см⁻³. Концентрация неравновесных носителей, генерируемых лазерным светом намного больше, концентрации неравновесных носителей рассчитанных по формуле (5.9.2).

5.10. Высокоэнергетическое излучение в области сплошного спектра

наночастиц селенида галлия и индия под действием лазерного излучения

В глубине сплошного спектра поглощения многих полупроводников наблюдаются пики, которые можно интерпретировать как экситонные состояния, связанные с минимумами зон более глубоких, чем зоны, образующие край фундаментального поглощения (M_0 -точки). Но эти пики могут соответствовать и особенностям Ван-Хова, отличным от M_0 и расположенным в симметричных точках зоны Бриллюэна. В последнем случае возникает вопрос о возможной роли экситонов, образующихся в частности, около седловых точек типа M_1 (так называемые гиперболические экситоны) [357]. Образование таких состояний и их стабильность изучены недостаточно, поэтому исследования поглощения и в еще большей степени люминесценции за краем фундаментального поглощения представляют значительный интерес. Проведение таких исследований требует наличия тонких образцов с относительно малым значением коэффициента поглощения выше края, отсутствием поверхностных дефектов, а также мощного лазерного излучения с перестраиваемой частотой в широком диапазоне энергий. На наш взгляд, слоистые кристаллы типа A^3B^6 , такие как GaSe и InSe, являются удобным объектом для проведения таких экспериментов [358]. Как известно, в этих кристаллах между слоями имеются слабая Ван - дер - Ваальсовая связь, что позволяет осуществить скол вдоль плоскости спайности и получить образцы с толщинами вплоть до доли микрона (наночастицы, полученные на основе этих кристаллов имеют толщину намного меньше, порядка 4-20 нм). Отсутствие оборванных связей практически исключает возможности образования поверхностных уровней (концентрация поверхностных примесей на два порядка меньше чем в обычных полупроводниках) и эти кристаллы обладают высококачественными естественными зеркальными поверхностями. Ввиду того, что коэффициент поглощения выше края, мал ($\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$ в классических полупроводниках типа Ge, Si,...), можно было уверенно изучать их оптические свойства при достаточно больших энергиях, пользуясь

измерениями пропускания и фотолюминесценции.

Исследования проводились на наноструктурах GaSe и InSe, полученных методом химического осаждения.

На рисунке 5.10.1,а представлен спектр поглощения наночастиц GaSe на стеклянной подложке. На основе спектральной зависимости определены ширина запрещенной зоны наноструктуры GaSe на стеклянной подложке, как у фундаментального края поглощения, так и высокоэнергетической области, которые оказались равным $E_g=2,00$ эВ, и $E_g =3,69$ эВ, соответственно.

Эти величины находятся в удовлетворительном согласии как с теоретически вычисленным значением ширины запрещенной зоны GaSe [359], так и многочисленными значениями ширины запрещенной зоны GaSe, определенными из оптических измерений [360, 361].

Линия поглощения, обнаруженная в области 372 нм (3,33эВ), по-видимому, обусловлена образованием экситонов седловой точки в GaSe [362]. Энергия связи гиперболических экситонов, определенная как энергетическое расстояние между особенностями оказалась равной 0,360 мэВ.

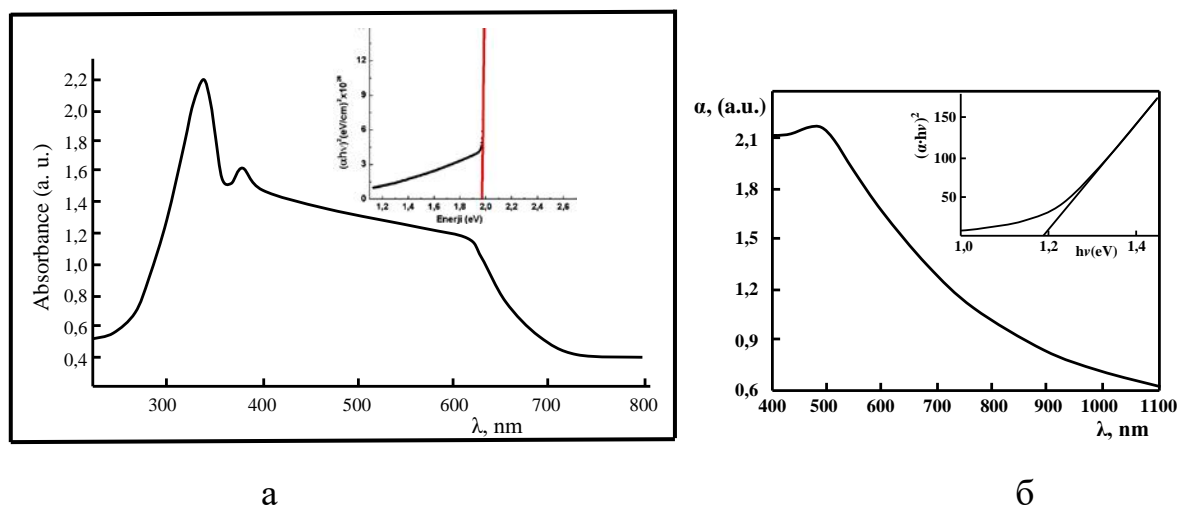


Рис.5.10.1. Спектры поглощения наночастиц GaSe (а) и InSe (б) на стеклянной подложке.

Спектр поглощения наноструктуры InSe на стеклянной подложке, представлен на рисунке 5.10.1,б. Как видно из рисунка ширина запрещенной зоны у

края фундаментального поглощения составляет 1,16 эВ а в высокоэнергетической области 2,71 эВ.

При возбуждении наночастиц GaSe 3-й гармоникой Nd:YAG лазера ($\lambda=355$ нм), был обнаружен спектр излучения, охватывающий область длин волн в интервале 360-380 нм (рис.5.10.2). Спектры люминесценции исследованных образцов состоят из двух линий с максимумами $\lambda_1=362$ нм ($\sim 3,43$ эВ) и $\lambda_2=372$ нм ($\sim 3,33$ эВ). Наблюдаемая в излучении линия с максимумом λ_2 полностью совпадает с соответствующим пиком в глубине области собственного поглощения, представленной на рисунке 5.10.1,а. Эта линия излучения, по-видимому, связана с глубокими экситонами (deep excitons), образовавшимися около седловой точки.

Тот факт, что соответствующий аналог линии излучения с максимумом $\lambda_1=362$ нм отсутствует в спектре поглощения, по-видимому, свидетельствует о том, что эта линия связана со структурными особенностями наночастиц, обладающими, однако, той спецификой, что в них подзоны располагаются в области сплошного спектра, превышающей край собственного поглощения.

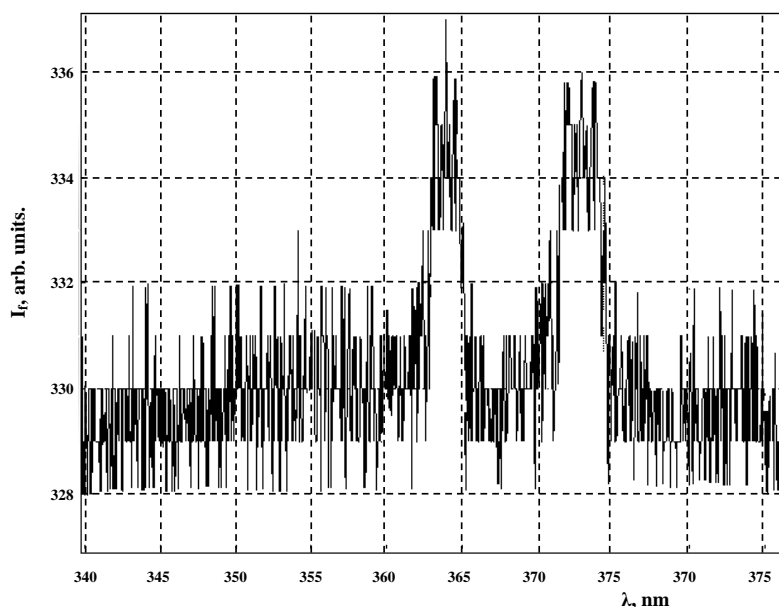


Рис. 5.10.2. Спектры излучения тонких пленок GaSe за краем фундаментального поглощения.

В случае возбуждения InSe 3-й гармоникой Nd:YAG лазера ($\lambda=355$ нм),

были обнаружены две линии излучения, низкоэнергетическая с максимумом излучения $\lambda=495\text{nm}$ и высокоэнергетическая с максимумом излучения $\lambda=457\text{nm}$ (рис.5.10.3). Сравнение спектров люминесценции InSe со спектрами поглощения позволяет утверждать, что высокоэнергетическое излучение связано с междузонными переходами в седловой точке типа M_1 , которая располагается в центре боковой грани зоны Бриллюэна. Низкоэнергетическое излучение, по-видимому, как и в случае GaSe, обусловлено излучением экситонов седловой точки.

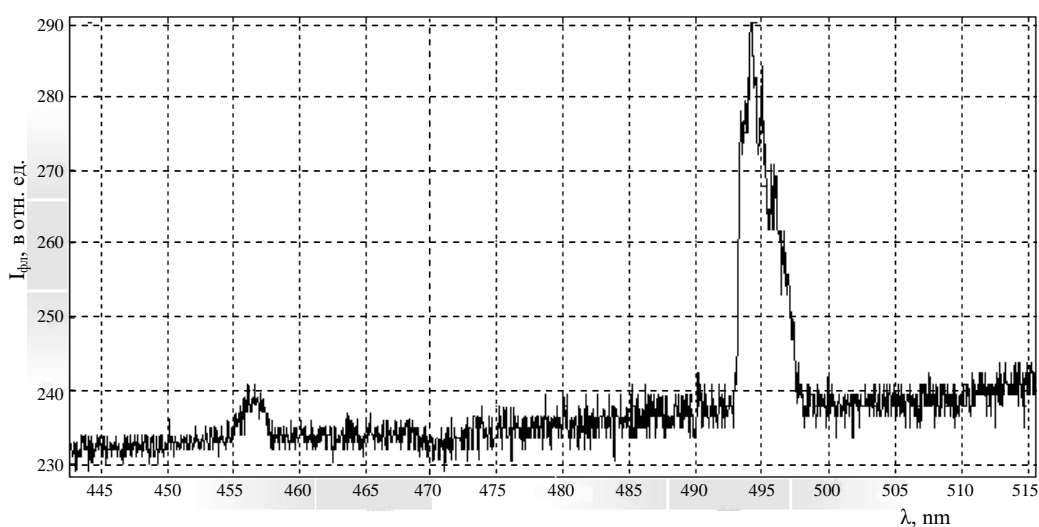


Рис. 5.10.3. Спектры излучения тонких пленок InSe за краем фундаментального поглощения.

ГЛАВА VI. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ A^I, B^{III} и C^{VI}

Введение

Проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования нелинейных оптических и неравновесных электронных процессов в полупроводниковых соединениях A^I, B^{III} и C^{VI} при лазерном возбуждении выявил ряд возможностей применения этих класс веществ в нелинейной оптике и квантовой электронике. Полученные результаты могут быть использованы в лазерной технике, лазерная абляция твердых тел, инверсия проводимости полупроводников, влияния лазерного излучения на структуру наночастиц, преобразователи солнечной энергии на основе наноструктур, оптические светофильтры лазерного света, быстродействующие наносекундные детекторы лазерного излучения, новый метод получения сверхтонкой пленки и т.д. Все эти исследования проведены с применением различных газовых, твердотельных, жидкостных лазеров и с использованием современных методов исследования оптическое поглощение, фотопроводимости и люминесценции. с применением двухфотонной спектроскопии, дисторсия света и т.д.

В данной главе рассматриваются практические возможности применения соединений A^I, B^{III} и C^{VI} в различных областях оптоэлектроники.

6.1. Новый метод получения *n-p* структуры на основе дефектного полупроводника $AgIn_5S_8$

В современном полупроводниковом приборостроении для изготовления гомопереходов применяются методы термической диффузии (планарная технология) или ионная имплантация, чтобы изменить тип электрической проводимости в определенном участке базового полупроводникового материала [363-

365]. Известные способы основаны на внедрении чужеродных (примесных) атомов в кристалл и не позволяют изменить тип проводимости определенного участка кристалла без использования легирующей примеси. Внедрение легирующих атомов в поверхностный слой кристалла осуществляется путем бомбардировки его ионами с энергией от нескольких килоэлектронвольт до нескольких мегаэлектронвольт. Распределение примеси управляется путем изменения энергии ионов, сканированием ионного луча и металлическими защитными масками [366].

Однако, ограничениями в применении метода ионной имплантации является малая глубина проникновения ионов и вследствие этого малая глубина залегания $n - p$ переходов, затрудняющая применение последующих технологических обработок, предъявляющая высокие требования к качеству исходной поверхности полупроводника, а также сложность и высокая стоимость оборудования, необходимость использования труда специально обученного высококвалифицированного персонала для обслуживания этого оборудования, необходимость соблюдения специальных мер по технике безопасности, связанных с применением высоких напряжений и возможностью возникновения проникающих лучей.

Нами предложен новый способ изготовления гомопереходов. Суть этого способа заключается в том, что при лазерном отжиге в сложных полупроводниковых соединениях, содержащих катионные или анионные вакантные узлы в кристаллической решетке, происходит инверсия типа электрической проводимости, и таким образом образуется гомопереход между облученным и необлученным участками кристалла. Подбирая длины волн и мощность сканированного лазерного излучения для конкретного кристалла (с учетом спектра коэффициента поглощения кристалла) можно управлять формой, глубиной залегания и шириной $p-n$ гомоперехода и при этом изготовить точечные полупроводниковые диоды или транзисторы структуры.

Использованная лазерная установка проще, дешевле и надежнее в эксплуатации, чем установка для ионного легирования. Способ формирования

структуры полупроводника реализуется следующим образом.

Импульсному излучению лазера со средней мощностью $P = \frac{X \cdot N}{\Delta t}$ подвергается размещаемое в вакуумированной камере полупроводниковое соединение n -типа с дефектной структурой (здесь X – электроотрицательность перемещаемого атома полупроводника; N – концентрация перемещенных атомов, Δt – длительность импульса излучения). Под действием излучения лазера с определенными параметрами, полупроводниковое соединение n -типа, содержащее вакантные катионные или анионные узлы в кристаллической решетке, превращается в полупроводник с дырочной проводимостью, т.е. p -типа. Это обусловлено тем, что в результате облучения полупроводникового соединения n -типа мощным лазерным излучением, ионизированные атомы (т.е. катионы) перемещаются в анионные вакантные узлы решетки, образуются вакансии анионного узла и атом, создающий акцепторный центр, вследствие чего происходит двойная компенсация доноров. Концентрацией акцепторов, перемещенных катионов можно управлять, изменяя длительность импульса лазерного излучения. Наличие вакансий связано с выбором для облучения полупроводникового соединения, имеющего дефектную структуру, т.е. практически наиболее распространенного среди возможных полупроводниковых соединений типа $A^1B^3_5C^6_8$.

Необходимая энергия лазерного излучения определяется произведением энергии связи X перемещаемого атома полупроводника на концентрацию N перемещенных атомов при этом:

$$X = \frac{1}{2}(I + E),$$

где I – энергия ионизации перемещаемого атома, E – электронное сродство перемещаемого атома. Отсюда видно, что квант излучения должен быть: $h\nu \geq X$, т.е. длина волны лазерного луча должна быть $\lambda \leq \frac{hc}{X}$, где h – постоянная Планка

ка, c – скорость света.

В соответствии с требуемыми параметрами гомоперехода, должна быть установлена требуемая концентрация перемещенных атомов полупроводника. Измерив начальное сопротивление R_0 полупроводника можно определить предварительную равновесную концентрацию N_0 перемещаемых атомов по следующей формуле:

$$R_0 = \frac{l}{S \cdot e \cdot \mu \cdot N},$$

где l – длина полупроводника, S – поперечное сечение полупроводника, μ – подвижность электронов, e – заряд электрона.

Для получения требуемой концентрации перемещенных атомов необходимо облучать полупроводник до тех пор, пока его сопротивление не изменится пропорционально N/N_0 , т.е. пока оно не примет требуемого конечного значения R . Таким образом, исходя из определения средней мощности излучения:

$$P = \frac{X \cdot N}{\Delta t},$$
 зная X и N можно установить требуемые значения P и Δt .

Данный новый метод применен для изготовления гомопереходов на основе дефектного полупроводника $AgIn_5S_8$ [369]. Соединение $AgIn_5S_8$ кристаллизуется в структуре шпинели. Шпинель имеет кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит восемь составляющих, соответствующих формуле $(Ag_{1/2}In_{1/2})In_2S_4$, т.е. 56 ионов, среди которых 32 иона S^{2-} , являющихся основой решетки. Соединение $AgIn_5S_8$ является производным от соединения $CdIn_2S_4$. При замене двухвалентного катиона кадмия одновалентным катионом серебра и трехвалентным катионом индия, образуется формула $(Ag_{1/2}In_{1/2})In_2S_4$. Меньшие по размерам ионы металла, располагаются в октаэдрических пустотах и окружены ионами серы. Объем элементарной ячейки d^3 соответствует объему 32 октаэдров или 64 тетраэдров с длиной стороны базо-

вого равностороннего треугольника равной $2 \times d / 4$. Однако не все имеющиеся октаэдрические и тетраэдрические пустоты могут быть заняты ионами металла. Для наглядности можно разделить элементарную ячейку на восемь кубиков (октанов), с одинаковым порядком расположения ионов серы. Тогда оказывается, что по отношению к ионам металла, существует два различных типа октанов и элементарная кубическая ячейка решетки состоит из четырех пар октанов, располагающихся в шахматном порядке. Каждый октан содержит 4 иона, центры, которых лежат на двух объемных диагоналях (на расстоянии четверти объемной диагонали от вершины). Таким образом, ионы S^{-2} занимают четыре вершины концентрического куба, длина ребра которого равна половине длины ребра октана. В октанах одного типа остальные вершины этого куба занимают ионы In^{3+} , а в октанах другого типа они останутся свободными. Эти же ионы In^{3+} находятся в октаэдрических пустотах, причем каждый из них окружен шестью ионами S^{-2} . В центре октана второго типа располагается ион Cd^{2+} , а остальные ионы Cd^{2+} занимают вершины двух октанов, отстоящих на расстоянии $1/4$ и $3/4$ объемной диагонали от иона серы соответственно. Это означает, что все ионы Cd^{2+} занимают тетраэдрические пустоты, и каждый из них окружен четырьмя ионами S^{-2} . Таким образом, пара октанов содержит два иона Cd^{2+} , которые допустимо заменить ионами Ag^{1+} и In^{3+} . Подобные структуры с плотной упаковкой ионов серы в кубической решетке, ионами A^{2+} в тетраэдрических и B^{3+} в октаэдрических пустотах, принято называть “нормальной” шпинелью. Напротив, в “обратной” шпинели, октаэдрические пустоты заняты большим двухвалентным ионом и половиной меньших трехвалентных ионов, тогда как остальные трехвалентные ионы, располагаются в тетраэдрических пустотах. По данным работы [367], соединение $AgIn_5S_8$ может кристаллизоваться по структуре “нормальной” и “обратной” шпинели. Параметр элементарной ячейки кубической шпинели составляет, $a = 10,28 \overset{0}{\text{Å}}$. По соображениям пространственной симметрии в качестве аналога соединения $AgIn_5S_8$ можно опи-

сывать соединение $LiFeO_8$. Здесь также определен параметр кубической решетки, $a = 10,827 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Монокристаллы трехэлементного полупроводника $AgIn_5S_8$ с электронной проводимостью, т.е. n -типа, содержит вакантные катионные и анионные узлы в кристаллической решетке. Превращение $n - AgIn_5S_8$ в полупроводник с дырочной проводимостью, т.е. p -типа обусловлено тем, что в результате облучения его мощным лазерным излучением, ионизированные атомы серебра перемещаются в вакансии серы, вследствие чего происходит компенсация доноров, и образуются дополнительные акцепторы.

Энергия ионизации атома серебра в кристалле $AgIn_5S_8$ равна минимальной ширине запрещенной зоны $E_g = 1,8 \text{ эВ}$, а электронное сродство серебра $E = 1,3 \text{ эВ}$. Следовательно, энергия связи перемещаемого атома $\chi = 1,55 \text{ эВ}$. Отсюда видно, что энергия кванта излучения лазера должна быть: $h\nu \geq 1,55 \text{ эВ}$, т.е. длина волны лазерного луча должна быть: $\lambda \leq 0,79 \text{ мкм}$. Поэтому мы выбираем лазер ЛТИ-701 с $\lambda = 0,535 \text{ мкм}$. Мощность излучения лазера можно изменить в зависимости от частоты следования импульсов и тока лампы накачки квантрона.

На рисунке 6.1.1 представлены вольт-амперная характеристика различных гомопереходов, изготовленных из $AgIn_5S_8$ способом лазерного отжига при мощности излучения 2 Вт/мм^2 . Как видно, по известной причине [368] характеристики отличаются от идеальной характеристики гомоперехода.

Однако, во всех полученных характеристиках в очень узких интервалах напряженности приложенного поля наблюдается преобладание генерационно - рекомбинационного тока, который в остальных интервалах напряженности сменяется током, обусловленным высоким уровнем инжекции. С целью определения характера перехода нами изучена вольт-фарадная характеристика. Анализ зависимости емкости от обратного напряжения показал, что экспериментальные точки ложатся на одной линии в масштабе $1/C^3 \sim V$. Это свидетель-

ствует, что переход является плавным линейным переходом. Из емкостных характеристик различных переходов получено, что контактные разности потенциалов в них варьируются в пределах $0,2 \div 0,6$ В в зависимости от свойства первичного материала $AgIn_5S_8$. Изготовленные гомопереходы также как однородные кристаллы $AgIn_5S_8$ обладают хорошей фоточувствительностью в области фундаментального поглощения.

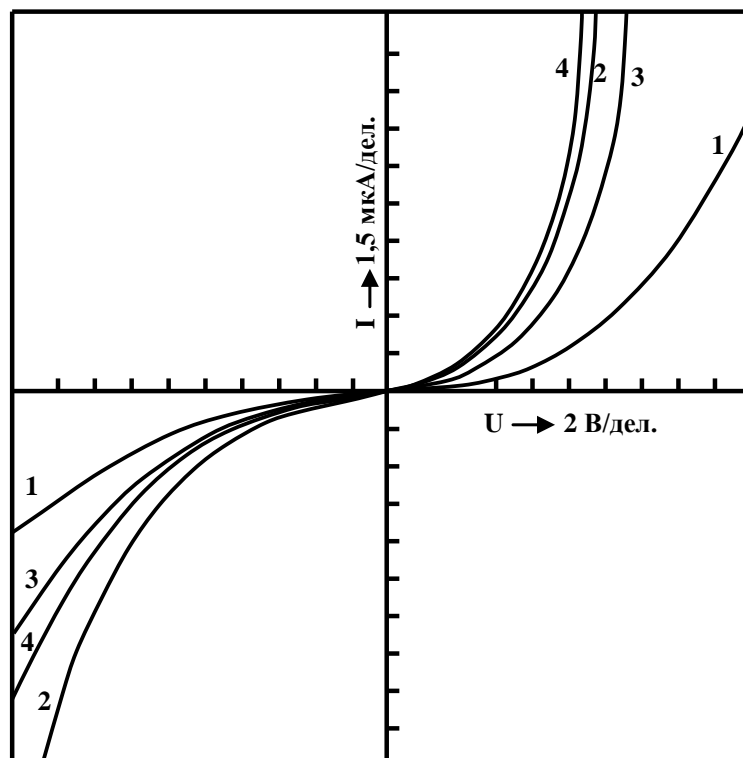


Рис. 6.1.1. ВАХ различных (1, 2, 3, 4) гомопереходов на основе $AgIn_5S_8$

6.2. Лазерная абляция тонких пленок моноселенида индия

Значительный прогресс в науке о получении полупроводниковых тонких пленок и наночастиц достигнут благодаря применению лазеров. В основе лазерного метода получения тонких пленок и наночастиц лежит лазерное испарение материала, который располагается вблизи канала сопла и облучается интенсивными лазерными импульсами. Образующиеся за счёт лазерной абляции

атомы, ионы и небольшие кластеры материала мишени захватываются газом-носителем и охлаждаются в процессе газодинамического расширения, формируя небольшие кластеры и наночастицы. Для испарения образца используется излучение либо эксимерного, либо Nd:YAG-лазера. Преимуществом метода лазерной абляции является то, что вещественный состав мишени полностью отражается в составе получаемых наночастиц [370].

Известно, что технология получения тонких пленок InSe с инконгруэнтным плавлением и изменение типа проводимости их в процессе получения, сопряжено большими трудностями, связанными с разложением вещества при температурах плавления. Поэтому, для получения тонких пленок InSe, часто используют метод дискретного испарения, при котором из-за мгновенного испарения пылинок вещества, осажденный осадок имеет стехиометрический состав, близкий к исходному. Однако для успешного применения дискретного испарения необходимо иметь мелкий однородный и сыпучий порошок данного вещества с легирующей примесью, что удается изготовить не для всех веществ.

Наиболее успешным методом получения тонких пленок и наночастиц InSe является лазерная абляция. Большой интерес к этим веществам обусловлен тем, что они открывают большие перспективы для создания на их основе новых приборов с широким спектром функциональных возможностей [371]. Сверхтонкие нанослои моноселенида индия имеют уникальные свойства, которые качественно выделяют его среди остальных двумерных кристаллов. В полученных двумерных образцах моноселенида индия подвижность электронов является наивысшей ($\sim 7000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$).

В качестве исследованных образцов были использованы монокристаллы InSe, полученные методом Бриджмена. Осаждение пленок производилось с помощью импульсного Nd:YAG лазера. Длительность лазерного импульса составляла 12 нс с максимальной мощностью $\sim 12 \text{ МВт}/\text{см}^2$ [372]. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Пленки наносились как на изотропные подложки (стекло, плавленый кварц), так и на монокристаллы NaCl и листочки слюды. Процесс лазерной аб-

ляции производилось в криостате при вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Подложка помещалась на расстоянии ~ 20 мм от мишени, а температура подложки могла меняться от 50 до 300 $^{\circ}\text{C}$. Толщина пленок, полученных за один импульс, составляла несколько сотен ангстрем.

На рисунке 6.2.1,а представлена электронограмма тонкой пленки InSe, полученных под действием Nd:YAG-лазера. Частицы, испаренные под действием лазерного излучения, осаждались на подложки из NaCl с температурой 300 $^{\circ}\text{C}$. Как видно из рисунка, при мощности накачки ~ 1 МВт/см 2 наблюдается упорядоченная кристаллическая структура пленки. Формированная при таком режиме тонкая пленка с толщиной 13 мкм имела кристаллическую структуру. Проведенный расчет электронограмм показывает хорошее совпадение параметров осажденных пленок и исходного вещества.

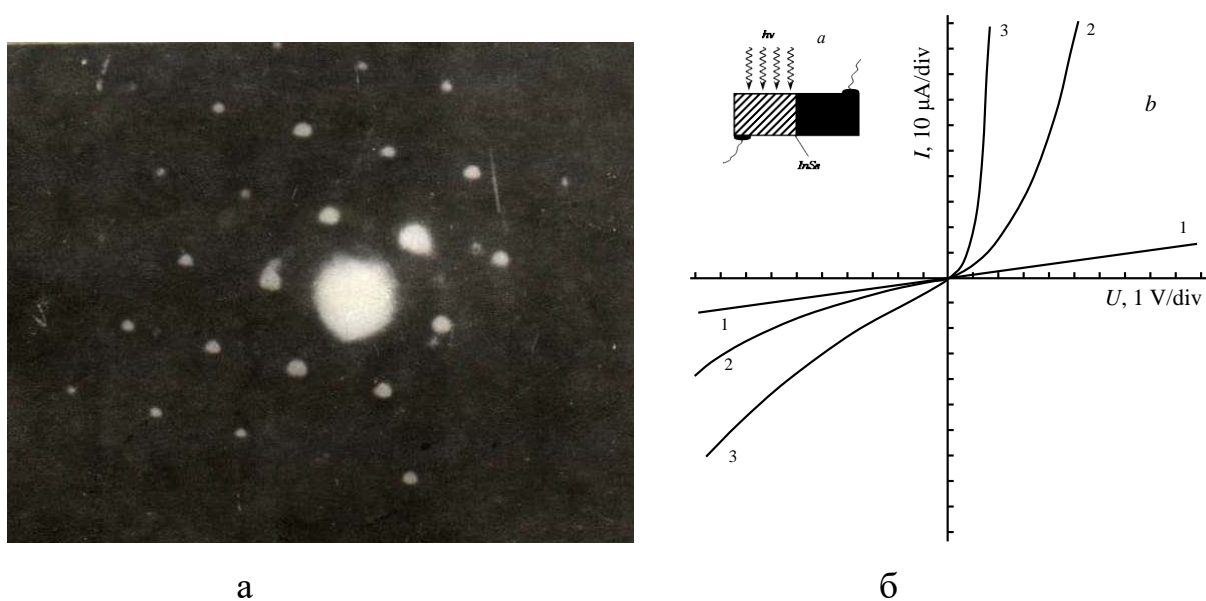


Рис. 6.2.1. а - Электронограмма пленки InSe, осажденной на скол NaCl при ~ 300 $^{\circ}\text{C}$: после облучения Nd:YAG-лазером, б- Вольт-амперная характеристика тонких пленок InSe до (1) и после (2) частичного облучения лазерным излучением, (3)- ВАХ при освещении облученной пленки.

Как показывают экспериментальные результаты при возбуждении тонких пленок n-InSe импульсным Nd:YAG лазером, с длиной волны $\lambda=1064$ нм, мощ-

ностью ~ 5 МВт/см², наблюдается изменение типа проводимости. Участок образца, до облучения лазерным светом, имеющий n-тип проводимости после облучения обладает p-типом проводимости. При этом одновременно наблюдается изменение и в вольт-амперной характеристике (ВАХ) исследованных образцов (рис. 6.2.1,б). Как видно из рисунка до лазерного облучения (ВАХ) имеет симметричную линейную характеристику (рис.6.2.1,б, кр.1). После лазерного облучения ВАХ обладает диодной характеристикой, коэффициент выпрямления при 2 В составляет $\sim 2 \cdot 10^2$ (рис.6.2.1,б, кр.2). Механизм токопрохождения через p-n переход имеет рекомбинационный характер. Освещение образцов светом лампы накаливания, сильно обогащает область объемного заряда p-n перехода (рис.6.2.1,б, кр.3). Анализ структуры тонких пленок InSe методом спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) показывает, что состав вещества до и после лазерного облучения остается без изменения (рис.6.2.2,а). Следует отметить, что изменение типа проводимости тонких пленок InSe наблюдается при облучении образцов 1-ой ($\hbar\omega = 1.17$ эВ) и 2-ой ($\hbar\omega = 2.34$ эВ) гармониками Nd:YAG лазера. Сопоставление энергии квантов с шириной запрещенной зоны InSe ($E_g \approx 1.3$ эВ) показывает, что в первом случае имеет место примесное возбуждение, а во втором случае, когда энергия кванта больше ширины запрещенной зоны ($\hbar\omega > E_g$) происходят межзонные переходы [373]. Об этом также свидетельствуют люкс-амперные характеристики фотопроводимости исследуемых образцов (рис. 6.2.2,б). Как видно из рисунка, при возбуждение 1-ой гармоникой Nd:YAG лазера наблюдается линейная зависимость с последующим насыщением при высоких уровнях возбуждения (рис.6.3,б, кр. 1), характерная особенность примесного возбуждения. При возбуждение с энергией кванта $\hbar\omega = 2.34$ эВ, за счет перехода зона-зона наблюдается линейная зависимость вплоть до высоких уровнях возбуждения (рис.6.2.2,б, кр. 2).

По- нашему мнению, инверсия типа проводимости в тонких пленках InSe под действием лазерного излучения может быть обусловлено локальным изменением динамики поведения дефектов кристаллической решетки за счет нагрева, либо в результате поглощение света в структурных неоднородностях разру-

шенных и распределенных по участку пленки облученного лазерным излучением [374].

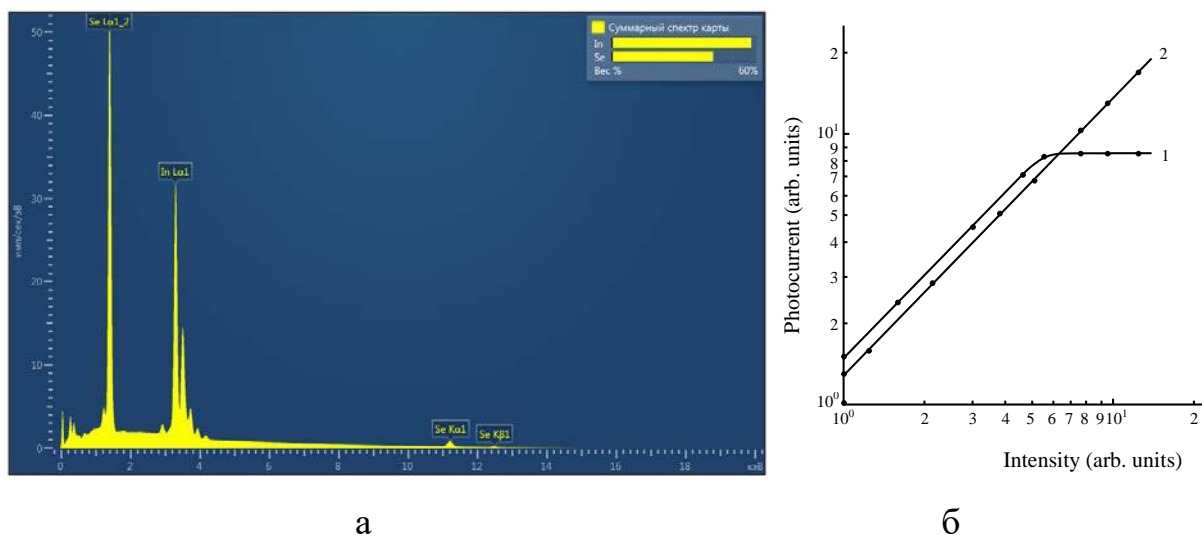


Рис.6.2.2. а- EDAX изображение тонких пленок InSe, б- Фотопроводимость тонких пленок InSe под действием 1-ой (кривая 1) и 2-ой гармоникой Nd:YAG лазера.

6.3. Влияние лазерного излучения на тонкие пленки InSe и GaSe выращенных лазерной возгонкой и химическим осаждением

Как было сказано в предыдущем параграфе, изготовление тонких пленок сложных полупроводниковых соединений с инконгруэнтным плавлением сопряжено с большими трудностями, связанными с разложением вещества при температурах испарения. Поэтому часто пользуются методом дискретного испарения, при котором из-за мгновенного испарения пылинок вещества, осажденный осадок имеет стехиометрический состав, близкий к исходному.

В данном параграфе рассматривается лазерный метод получения тонких пленок InSe, GaSe и влияние лазерного отжига на структуры этих пленок и наночастиц. Большой интерес к этим веществам обусловлен тем, что они открывают большие перспективы для создания на их основе новых приборов с широким спектром функциональных возможностей [375-385]. Сверхтонкие нанослои

моноселенида индия имеют уникальные свойства, который качественно выделяют его среди остальных двумерных кристаллов. В полученных двумерных образцах моноселенида индия подвижность электронов является наивысшей ($\sim 7000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$). Этот параметр материала является чрезвычайно важным с точки зрения повышения быстродействия приборов, которые могут быть созданы на его основе. Еще одно интересное свойство моноселенида индия заключается в том, что, в отличие от кремния и дихалькогенидов, этот кристалл является так называемым прямозонным полупроводником. Это делает его особенно перспективным для использования в оптоэлектронике [386].

В качестве исследованных образцов были использованы монокристаллы InSe и GaSe, полученные методом Бриджмена. Осаждение пленок производилось по методике, описанной в параграфе 6.2. Структура пленок исследовалась на электронографе в проходящем и отраженном электронных пучках.

Частицы, испаренные под действием лазерного излучения, осаждались на подложки из NaCl с температурами 230 и 300 °C. Сформированная при таком режиме тонкая пленка, толщиной 13 мкм, имела кристаллическую структуру. Проведенный расчет электронограмм показывает хорошее совпадение параметров осажденных пленок и исходного вещества. Пленки, выращенные на стекле и на NaCl при комнатной температуре, имели аморфную структуру. На рисунке 6.3.1 (а, б) представлены электронограммы пленок InSe и GaSe, осажденных на NaCl.

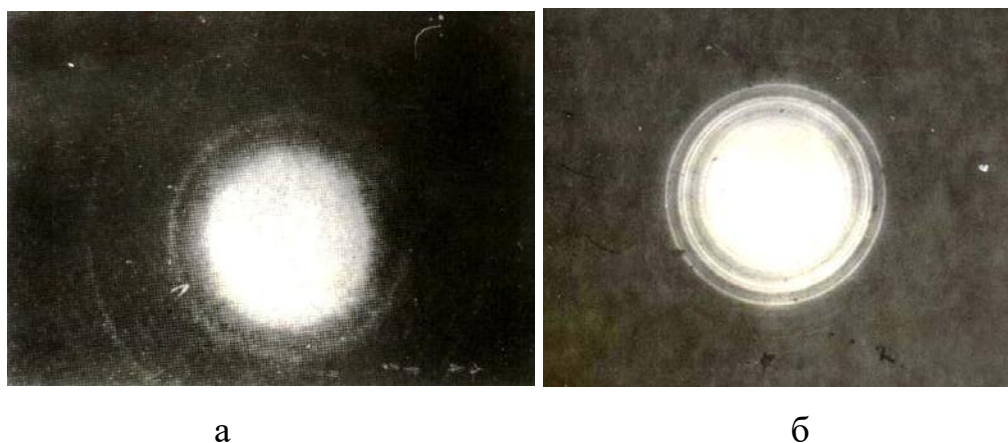


Рис.6.3.1. Электронограммы, полученных от пленок InSe и GaSe, оса-

жденных на NaCl.

Явление кристаллизации аморфных пленок, вызванное лазерным излучением, представляет собой уникальный физический эффект, природа которого к настоящему времени, однако, еще окончательно не выяснена. Согласно одной гипотезе, кристаллизация происходит в результате прямого воздействия света, а не в результате нагрева материала, вызванного сильным освещением. Согласно противоположной гипотезе, кристаллизация есть результат термического действия лазерного луча. Само наличие кристаллической фазы не вызывает сомнений и доказывается методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. В данной работе нами также представлены экспериментальные результаты исследования влияния лазерного излучения на структуру тонких пленок моноселенида индия и галлия.

В качестве исходного объекта были выбраны аморфные тонкие пленки InSe и GaSe, осажденные на свежие сколы NaCl при комнатной температуре. Электронограмма от одной из таких пленок имеет явно выраженные диффузные кольца, характерные для аморфного слоя (рис.6.3.2,б).

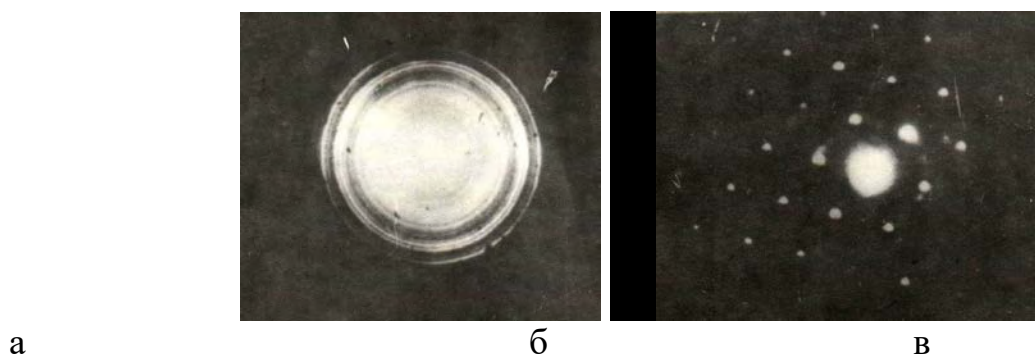


Рис. 6.3.2. Электронограммы от пленок InSe, осажденных на скол NaCl при $\sim 20^{\circ}\text{C}$: а-до облучения; б, в – после облучением Nd:YAG-лазером.

После облучение исходной пленки Nd:YAG-лазером ($W \approx 0,1 \text{ МВт/см}^2$), на электронограмме появляются четко выраженные линии, которые свидетельствуют о поликристаллической структуре слоя. При дальнейшем увеличении мощности накачки наблюдается возникновение ориентированной кристаллизации. Облучение мощностью $\sim 2 \text{ МВт/см}^2$ приводит к упорядочению кристаллической структу-

ры пленки, электронограмма которой представлена на рис. 6.3.2, в.

В дальнейшем, используя в качестве подложек сколы монокристаллов различных соединений, мы обнаружили, что аморфная пленка также эпитаксиально кристаллизуется на полупроводниковой подложке. По нашему мнению, этот метод ориентированной кристаллизации пленок может найти широкое применение при создании полупроводниковых гетероструктур [388].

В качестве материала для создания гетероперехода нами были использованы монокристаллы p-GaSe и n-InSe. Эти соединения как известно, имеют гексагональную структуру, с параметрами решетки $a=3,78 \text{ \AA}$, $c=15,94 \text{ \AA}$, $E_g=2,02 \text{ эВ}$ и $a=4,04 \text{ \AA}$, $c=16,90 \text{ \AA}$, $E_g=1,36 \text{ эВ}$, соответственно для GaSe и InSe. Исследуемые образцы были получены напылением в вакууме 10^{-5} рт.ст. тонкой пленки n-InSe на свежесколотую поверхность p-GaSe. После этого пленка подвергалась действию лазерного излучения. Анализ электронограмм показал, что происходит оптическая кристаллизация аморфных пленок. Вольтамперная характеристика (ВАХ) одной из исследованных структур представлена на рисунке 6.3.3. Как видно из рисунка после облучения лазерным лучом происходит радикальное улучшение параметров ВАХ. Коэффициент выпрямления гетероперехода n-InSe/p-GaSe при $\sim 1 \text{ В}$ составляет 10^4 .

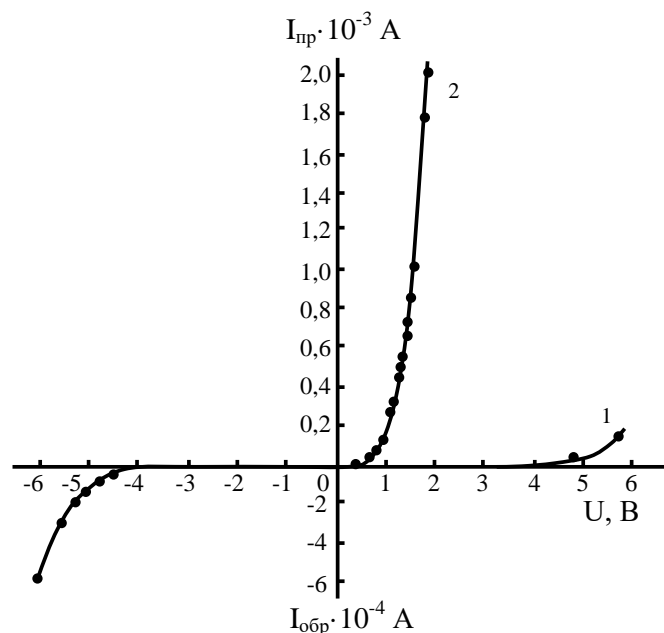


Рис.6.3.3. Вольтамперная характеристика гетероперехода n-InSe/p-GaSe

до облучения (1) и после облучения лазерным светом (2).

С целью выяснение влияние лазерного излучения на структуры наночастиц GaSe, были исследованы наночастицы GaSe, полученные методом химического осаждения. Наночастицы GaSe были получены модифицированным методом химического осаждения (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction- SILAR) [387]. На рис. 6.3.4,а,б,в,г представлен ряд изображений наночастиц GaSe, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM). Изображения, полученные с помощью SEM показывают, что полученные вещества состоят из овальных нанокристаллов, которые собираются в полидисперсивной форме. После облучения наночастиц GaSe мощным лазерным излучением, наблюдается изменение структур, появляются кластеры и одновременно происходит уменьшение размеров наночастиц от 93-75 нм до 10-15 нм.

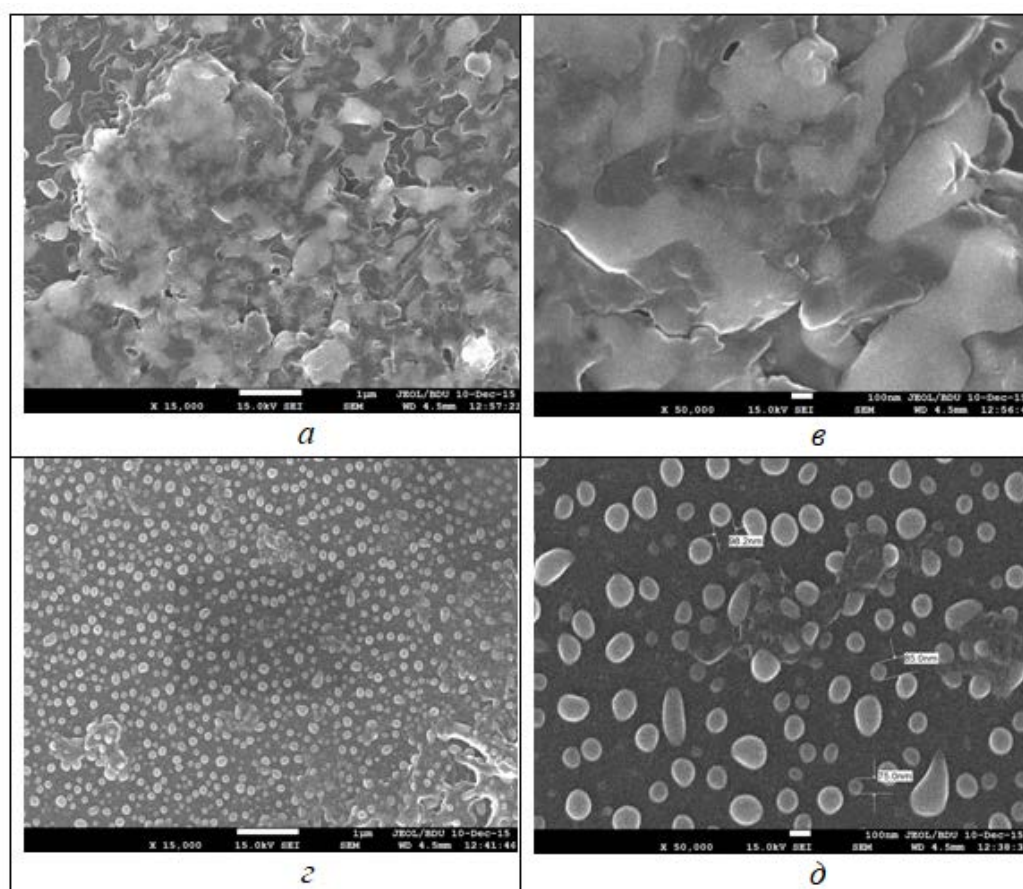


Рис.6.3.4. SEM изображений наноструктуры GaSe, выращенных на стеклянной подложке: *а* –х 15. 000, *б*- х 50. 000 до лазерного облучения; *в* - х 15. 000, *г*- х 50. 000 после лазерного облучения.

6.4. Инверсия типа проводимости тонких пленок n -InSe под действием лазерного излучения

Одним из эффективных методов управления свойствами полупроводников является метод лазерной обработки, использование которого позволяет в зависимости от соотношения между энергией кванта $\hbar\omega$, интенсивностью лазерного излучения I и шириной запрещенной зоны E_g , трансформировать его приповерхностные ($\hbar\omega > E_g$) или объемные ($\hbar\omega < E_g$) свойства [389-394]. Взаимодействия мощного лазерного излучения с различными веществами имеют разнообразные характеры, которые в настоящее время не получили исчерпывающего объяснения. В работе [389] установлено значительное изменение электрофизических свойств и структурных характеристик монокристаллов InAs при воздействии инфракрасного лазерного излучения с энергией квантов, меньшей ширины запрещенной зоны InAs, и плотностью $W < 50$ Вт/см². По мнению авторов работы [389], эти изменения связаны с преобразованием и перераспределением собственных точечных дефектов в поле электромагнитной волны лазерного излучения. В [395, 396] методом оптического поглощения исследовано влияние лазерного излучения на характеристики пленок аморфного кремния. Выявлены эффекты управления прозрачностью данной структуры. Показано, что воздействие лазерного излучения может приводить к изменениям оптических свойств вещества. Кроме того, установлено, что изучение воздействия лазерной обработки на полупроводниковые структуры позволяет определить характеристики их дефектной структуры [397]. В [398] было показано, что в зависимости от параметров лазерного излучения можно достигать улучшения качества поверхности кремния за счет рекристаллизации поликристаллических или аморфных слоев Si. В настоящее время лазерная технология широко применяется для создания пленок поликристаллического кремния, который перспективен для использования в тонкопленочных транзисторах, жидкокристаллических дисплеях, сенсорах и солнечных элементах за счет рекристаллизации

аморфных пленок Si [399]. Изменение типа электропроводности кристалла AgIn_5S_8 под действием мощного лазерного излучения обнаружено в работе [400], где сказано, что причиной изменения типа электропроводности кристалла является изменение соотношения концентраций анионной и катионной вакансии под действием излучения.

Изучение явлений, протекающих в тонких пленках InSe, возбуждаемых сверхвысокими световыми потоками, представляет большой научный и практический интерес [401, 402].

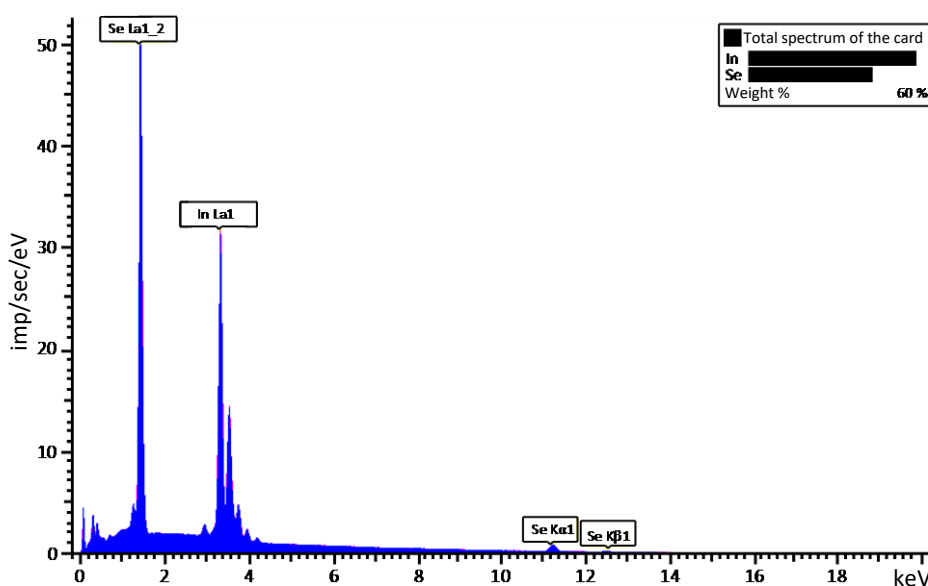
Исследованные монокристаллы *n*-InSe были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера. Весь процесс выращивания проводился в автоматическом режиме, что позволяло получать совершенные монокристаллы с естественной зеркальной поверхностью. Образцы толщиной 1,2 – 1,5 μm и площадью $\sim (2 \times 5) \text{ mm}^2$ были изготовлены путем скалывания из крупных слитков в направлении параллельном оптической оси \vec{c} . На свежесколотую поверхность образца методом термического испарения в вакууме был нанесен полупрозрачный слой из In. Согласно холловским измерениям, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей тока в направлении, параллельном оптической оси \vec{c} , составляли $\rho \approx 4,2 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = 1500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$.

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер с длительностью лазерного импульса 12 нс с максимальной мощностью $\sim 12 \text{ МВт}/\text{см}^2$. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. С помощью линзы одномодовый лазерный луч фокусировался на поверхность образца с диаметром пятна $\sim 3,0 \text{ mm}$.

Анализ структуры тонких пленок InSe методом спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (spectroscopy of X-ray dispersed energy, EDAX) (рис. 6.4.1, *a*) показывает, что состав веществ по соотношению масс отдельных компонент соответствует стехиометрической формуле соединения InSe, и до и после лазерного облучения остается без изменения. Многослойное изображение SEM (рис. 6.8, *b*) показал, что состав пленки однороден по всей площади пленки. Светлое пятно на изображении относится к индиевому кон-

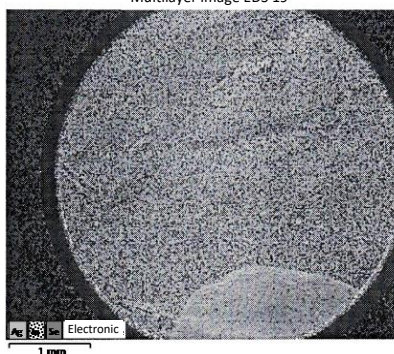
такту нанесенному вакуумным испарением.

Как показывают экспериментальные результаты, при возбуждении тонких пленок n-InSe импульсным Nd:YAG лазером с длиной волны $\lambda=1064$ нм и мощностью ~ 6 МВт/см², наблюдается изменение типа проводимости. Участок образца, до облучения лазерным светом имеющий *n*-тип проводимости, после облучения обладает *p*-типом проводимости. Результаты этих экспериментов приведены в параграфе 6.2.



a)

Multilayer image EDS 19



b)

Рис.6.4.1. *a* – EDAX изображение тонких пленок InSe, *b* – SEM изображение поверхности InSe с индиевым (In) контактом.

По- нашему мнению, инверсия типа проводимости в тонких пленках InSe под действием лазерного излучения может быть обусловлена локальным изме-

нением динамики поведения дефектов кристаллической решетки за счет нагрева, либо в результате поглощения света в структурных неоднородностях. Очевидно, такие механизмы нагрева вещества должны характеризоваться некоторой критической температурой, связанной с пороговой энергией лазерного излучения. Для установления соотношения между температурой нагрева, параметрами лазерного импульса и характеристиками вещества следует решить уравнение теплопроводности [405].

Уравнение теплопроводности в случае отсутствия внешнего источника имеет вид [403]:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{div} j_Q = 0, \quad (6.4.1)$$

где Q – количество тепла в данном объеме, j_Q – вектор плотности потока тепла.

Выражение (6.4.1) является уравнением непрерывности и означает, что изменение количества тепла в выделенном объеме равно разности выходящего и поступающего тепла. Так как $Q = \rho c T$ и $j_Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}$, то уравнение (6.4.1) примет следующий вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad (6.4.2)$$

где ρ – плотность материала, c – удельная теплоемкость, χ – теплопроводность материала.

При наличии внешнего источника в (6.4.2) следует добавить член, учитывающий количество тепла, получаемое выбранным объемом. В нашем случае этот член можно записать следующим образом: $[rkI_0 \hbar \omega \exp(-kx)]$, где r – коэффициент отражения, k – эффективный коэффициент поглощения света, который учитывает как поглощение за счет межзонных переходов, так и поглоще-

ние, обусловленное свободными равновесными и неравновесными носителями тока, I_0 – интенсивность лазерного света, $\hbar\omega$ – энергия падающего кванта.

Тогда уравнение (6.4.2) примет следующий вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + r k I_0 \hbar \omega (\exp(-kx)), \quad (6.4.3)$$

где t – время, отсчитываемое от начала импульса.

Решение этого уравнения при следующих граничных и начальных условиях $T(x) = 0$, $(\frac{\partial T}{\partial x})_{x=0} = 0$, $T(x)_{t=0} = T_0$ (где T_0 – температура кристалла до облучения) имеет следующий вид:

$$T = \frac{2(1-r) E}{\sqrt{\pi c \rho \chi t_0}} \frac{E}{S}, \quad (6.4.4)$$

где E – энергия в импульсе, S – площадь светового пятна.

Величина температуры на поверхности образца, оцененная по формуле (6.4.4), равна ~ 1100 К. При этой оценке использовались следующие значения параметров, фигурирующих в выражении (6.4.4) [404]: $r = 0.3$, $c = 2.55 \cdot 10^{-1}$ Дж/г·град., $\chi = 37$ Вт/см·град., $\rho = 5.55$ г/см³, $t_0 = 10$ нсек, $S = 6 \cdot 10^{-6}$ см².

Тонкие пленки n-InSe, толщиной 1,2 – 1,5 μm , механически отслоенные от монокристаллического слитка, изменяют тип электропроводности под действием мощного импульсного лазерного излучения с длиной волны 1064 и 532 нм. Методом EDAX и SEM установлено, что после лазерного облучения состав тонкой пленки не изменяется. Между облученным и необлученным участками образца образуется p-n переход с механизмом токопрохождения рекомбинационного характера. Предполагается, что причиной инверсии типа проводимости n-InSe является изменение динамики поведения дефектов кристаллической решетки за счет нагрева от энергии лазерного излучения.

6.5. Новый метод получения сверхтонкой пленки селенида индия и галлия на поверхности жидкой фазы

Изобретение графена открыл широкий фронт исследовательских работ, которые впоследствии столкнулись с некоторыми ограничениями, обусловленными отсутствием ширины запрещенной зоны графена [406-408]. Поэтому с тех моментов начались поиски технологических способов получения полупроводниковых двухмерных (2D) нанокристаллов. Простым способом получения 2D-кристаллов является механическое расслоение слоистых кристаллов, таких как монокалькогениды индия и галлия. Исследования нанокристаллов *InSe* и *GaSe* в основном проводились на образцах, отслоенных от крупных монокристаллических слитков либо путем интеркалирования, либо механическим способом с использованием клейкой ленты [409-411]. Образцы, полученные этими способами, имели микронные, и даже меньшие размеры. В некоторых работах использовались тонкие пленки, полученные на твердых подложках методом осаждения паров соединений в вакууме или химическим осаждением [412-415]. Первые образцы, имея малые размеры, не имеют перспективы для практического применения, вторые, осажденные на твердые подложки, подвергаются воздействию адгезионных сил со стороны материалов подложек, что сильно искажает фундаментальные параметры сверхтонкой структуры кристаллов.

Метод основан на процессе термического испарения соединения *InSe* и осаждения паров на свободную поверхность жидкости в вакууме. Испарение размелченных до размеров 10-20 мкм поликристаллического селенида индия производился в стеклографитовом тигле, предварительно нагретом до температуры, превышающей температуру плавления *GaSe* и *InSe* на 20 ± 3 К. Размелченные пылинки кристаллов подавались в тигель специальным устройством, позволяющим контролировать количество подаваемой массы. Подложка, расположенная на высоте 15 см от тигля, представляет собой многослойную структуру. Верхний слой является стеклом, на 0,5мм ниже, расположена металлическая сетка, которая залита жидкостью. За счет смачиваемости с сеткой, густая жид-

кость почти равномерно покрывает нижнюю сторону сетки. Температура жидкости контролировалась тонкими термопарами, прикрепленными к металлической сетке. В качестве жидкости использовано масло, являющееся химически нейтральным к испаряемой вещества и обладающее низким давлением пара в вакууме. После осаждения паров вещества на поверхность жидкости, многослойная подложка переворачивается вверх дном и сетка с образованной пленкой селенида индия отделяется от жидкости. На рисунке 6.5.1 представлены снимки пленки GaSe (а) InSe (б) на металлической сетке до удаления остатка масла.

Остатки жидкости удалялась, продержав сетки с тонкой пленкой InSe в вакууме при температуре 415 К, в течении одного часа. Материалом сетки являлся нить диаметром 200 мкм из сплава медь-цинк.

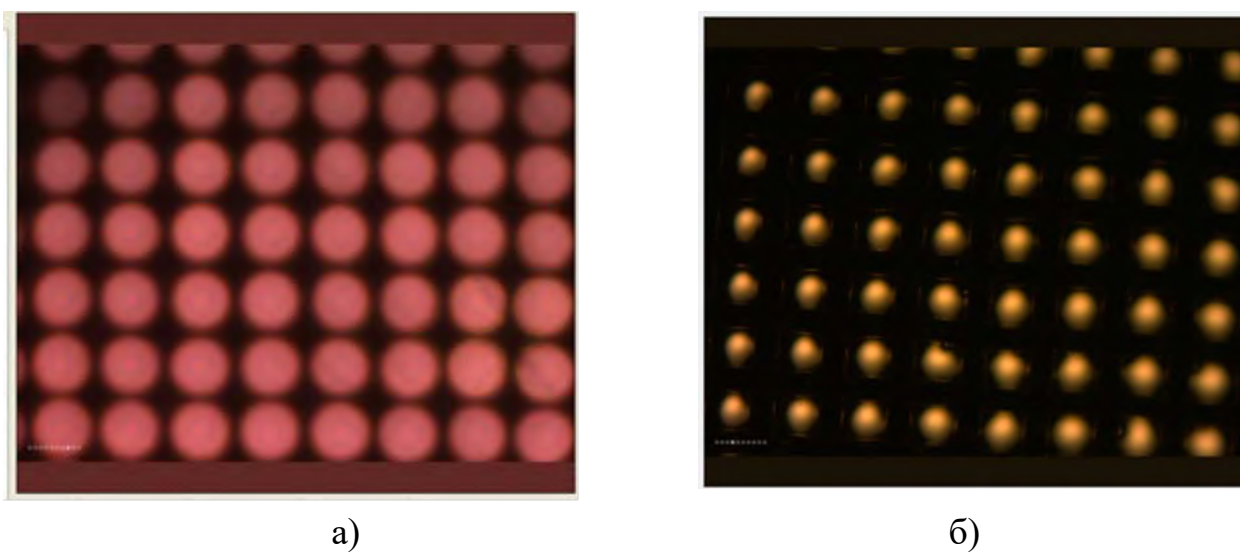


Рис. 6.5.1. Изображение пленки *GaSe* (а) и *InSe* на металлической сетке (б).

Составный анализ вещества, осажденного на металлическую сетку, и его морфологическая структура исследованы на сканирующем электронном микроскопе. На рисунке 6.5.2 представлено изображение, полученное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии тонкой пленки *InSe* на нитке металлической сетки.

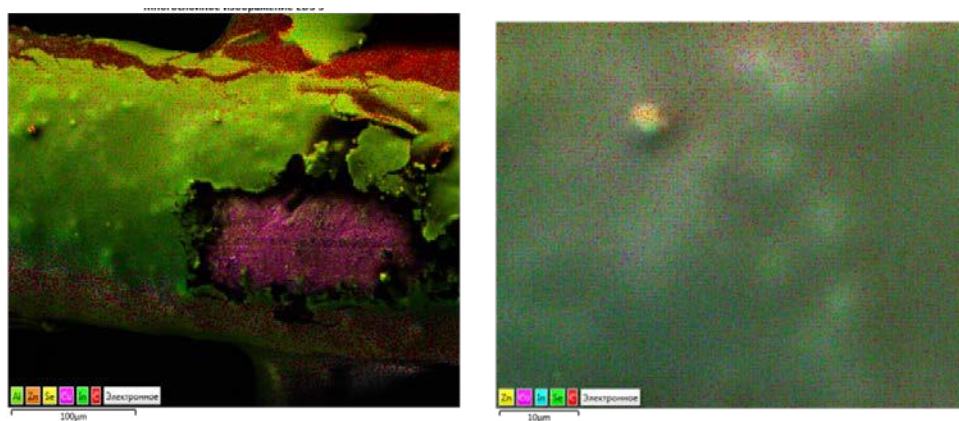


Рис. 6.5.2. EDS изображение тонкой пленки *InSe* на металлической нити.

Часть пленки *InSe* специально разрушена механическим способом. Следует отметить, что при попадании электронного луча на пленку *InSe* на окне сетки пленка разрушается. Поэтому, нам пока не удалось провести структурный анализ свободной пленки. Однако, как видно из рисунка 6.5.3, пленка идеально-однородная, по результатам составного анализа определено, что отдельные компоненты селенида индия по всему участку пленки распределены равномерно.

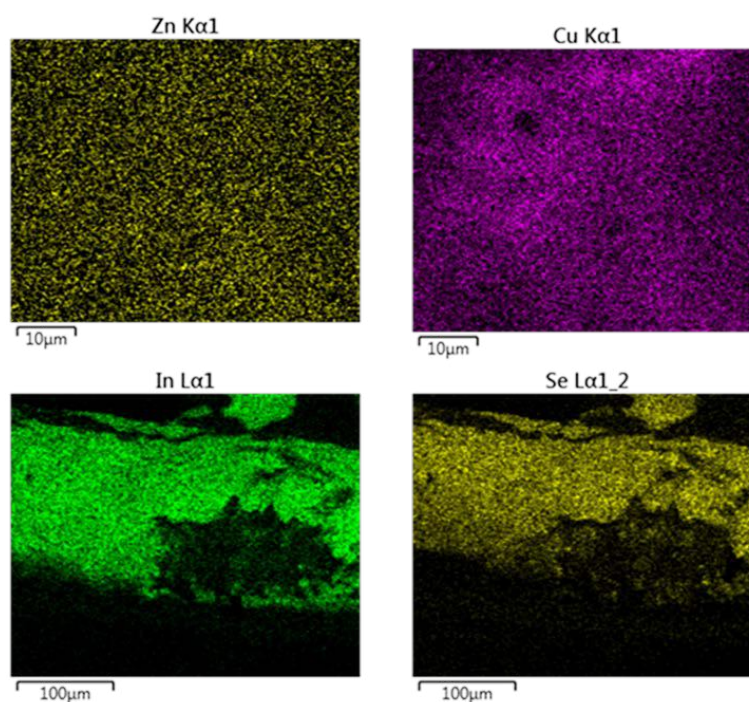


Рис. 6.5.3. Компоненты составного анализа EDS изображения.

Многочисленные оценки толщины пленки показали, что она составляет ~1,8 мкм. Массовое соотношение индия и селена в составе тонкой пленки определено из EDX спектра (рис. 6.5.4). Соотношение атомных масс индия и селена хорошо совпадает с соотношением процентных масс компонентов тонкой пленки, представленных в правом углу гистограммы.

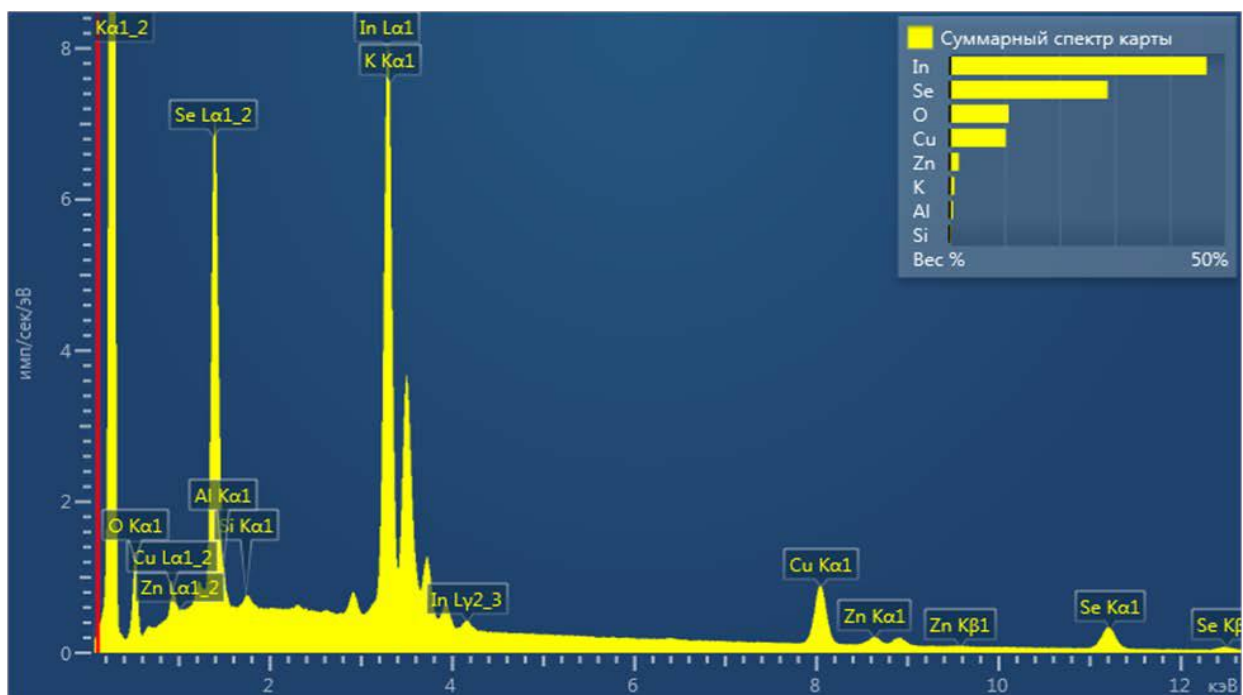


Рис. 6.5.4. EDX спектр тонкой пленки *InSe* на металлической сетке из никот сплава медь-цинк.

Поэтому, можно убедиться в том, что полученная тонкая пленка по составу соответствует стехиометрической формуле $InSe$. Спектр поглощения тонкой пленки $InSe$ снимался под освещением галогенной лампы. В отличие от электронного потока, фокусированное излучение лампы не влияло на состояние пленки. На рисунке 6.5.5 представлен спектр коэффициента поглощения пленки $InSe$ на металлической сетке, с учетом эффективной площади пропускающей части сетки. Край полосы поглощения пленки начинается с энергии фотона 0,96 эВ.

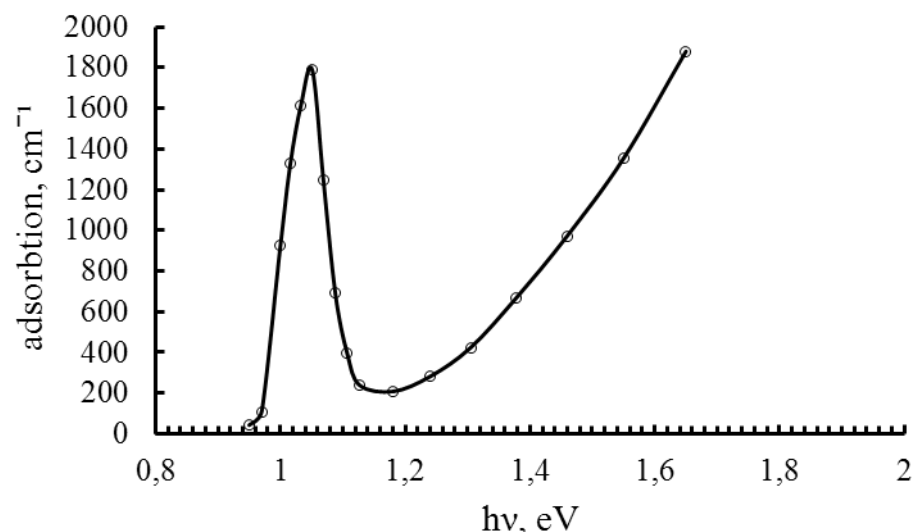


Рис. 6.5.5. Спектр коэффициента поглощения тонкой пленки InSe на металлической сетке.

Подробный анализ спектров коэффициента поглощения и фотолюминесценции кристалла InSe при разных условиях проведены в работах [408-419]. Энергия связи экситонов по данным [418] для прямозонного перехода составляет 14,5 мэВ, а для непрямозонного 19 мэВ. Экситонный пик на спектре коэффициента поглощения тонкой пленки InSe, выращенной на масле, очень четко появляется около энергии 1,05 эВ. Учитывая значение ширины запрещенной зоны кристалла InSe, равной 1,35 эВ, получаем энергию связи экситона в тонкой пленке InSe, выращенной на масле, равную 300 мэВ. Такое большое значение энергии связи экситонов характерно для связанных экситонов. Эти сведения позволяют нам сделать вывод о том, что тонкая пленка InSe, выращенная на масле не содержит дефектов структуры, которые имеют место в кристаллах, выращенных общепринятыми методами.

Аналогичные анализы были проведены также с тонкими пленками GaSe, выращенными на масле. Спектр пропускания тонкой пленки GaSe снимался под освещением галогенной лампы. В отличие от электронного потока, фокусированное излучение лампы не влияло на состояние пленки. На рис. 6.5.6 (а) представлен спектр коэффициента пропускания пленки GaSe на металлической сетке. Максимум спектра пропускания пленки находится при энергии фотона

2,12 эВ, что превышает энергии ширины запрещенной зоны кристалла *GaSe* (2,03 эВ) [420].

Фотолюминесценция тонкой пленки *GaSe*, исследован при оптическом возбуждении импульсами второй гармоники излучения *Nd:YAG* лазера, с длительностью 12 нс. Спектр фотолюминесценции, представленный на рисунке 6.5.6(б) состоит из одного пологого пика, с максимумом при 598 нм (2,074 эВ). Как видно, пик спектра люминесценции находится при меньшей энергии относительно пика спектра пропускания. Поэтому, можно предполагать, что излучательная рекомбинация в тонкой пленке *GaSe* осуществляется аннигиляцией экситонов, энергия связи, которых составляет 46 мэВ.

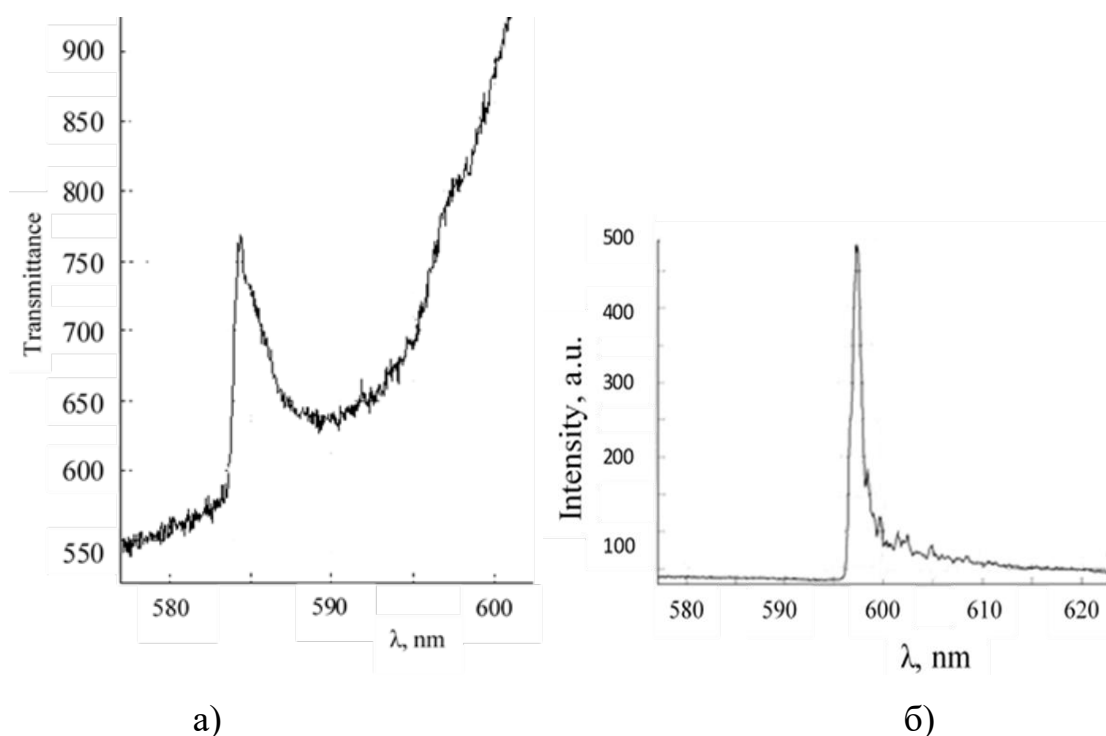


Рис. 6.5.6. Спектры пропускания (а) и фотолюминесценции (б) тонкой пленки *GaSe*, выращенной на поверхности жидкости.

6.6. Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктуры *ZnO – CuInSe₂*.

Высокоэффективные преобразователи, возможно изготовить при условии создания гетероструктуры на базе двух полупроводников, имеющие одинако-

вый класс кристаллической структуры, которые имеют коэффициент соответствия кристаллических параметров не более 5-6 %. Соединение $CuInSe_2$ кристаллизуется в структуре халькопирита, а соединение ZnO - вюрцита. Эти структуры относятся к классу алмазоподобных полупроводников. Параметры кристаллической решетки окиси цинка и халькогенида $CuInSe_2$ равны $a = 5,782 \text{ \AA}, c = 11,620 \text{ \AA}$ и $a = 3,249 \text{ \AA}, c = 5,206 \text{ \AA}$, соответственно. Удвоенный параметр кристаллической ячейки ZnO и аналогичный параметр решетки $CuInSe_2$, имеют коэффициент соответствия $\approx 12,4$ %. Эту цифру можно уменьшить путем деформации решетки одного из них. Такую операцию можно осуществить при помощи эпитаксиального роста одного вещества на другом. Для достижения этой цели нами выполнена следующая идея: на монокристаллическую пластинку кремния, который является алмазоподобным полупроводником, как $CuInSe_2$ и ZnO , эпитаксиально наращиваем тонкий слой ZnO ($\approx 0,1$ мкм), поверх него – слой $CuInSe_2$, толщиной ≈ 10 мкм, на нем – слой ZnO толщиной ≈ 5 мкм и наконец Ш-образный металлический слой. Технология получения такой многослойной структуры осуществлена в следующем порядке.

Установив очищенную кремниевую подложку на держателе на расстоянии 10-12 см от испарителя, произведена возгонка соединения ZnO на ее поверхность. При этом использованы химически чистый порошок ZnO и стеклографитовый тигель. В работе [421] установлено, что при температуре испарителя $1500 \div 1600$ К в вакууме порошки ZnO испаряются и на подложке осаждается пленка. В качестве подложек ими использованы монокристаллический рубин и сапфир. Эпитаксиальные пленки толщиной 0,5-1 мкм наращивались со скоростью $1200-1300 \text{ \AA}/\text{мин}$. Отжиг пленок в вакууме не приводит к изменению сопротивления.

Нами также использована эта методика и получены пленки ZnO на кремниевой подложке. Пленки толщиной $\approx 0,5$ мкм наращивали при температуре стеклографитового тигля 1600 К. Затем прекращали подачу порошка в тигель и

увеличили температуру испарителя до 2000 К. При этом десорбированные атомы углеводорода диффундировали в ZnO и тем самым легирующая примесь превращает пленку ZnO в вырожденный полупроводник с n-тип проводимостью. На поверхность этой пленки осаждали тонкую пленку соединения $CuInSe_2$, толщиной порядка 10 мкм. После замены испарителя и контейнера, произведено осаждение верхнего слоя окиси цинка из кварцевого тигля при температуре 1600 К в течении 3 минут. В качестве омического контакта с ZnO -пленкой использована серебряная паста.

На рисунке 6.6.1 представлены ВАХ гетероструктуры металл- $n^+ - ZnO / p - CuInSe_2 / n - ZnO /$ -металл и металл- $/ Si / n^+ - ZnO / p - CuInSe_2 / n - ZnO /$ -металл.

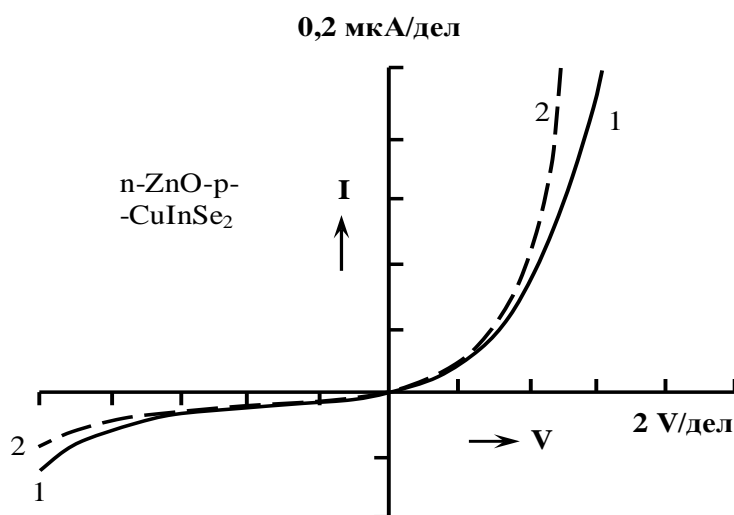


Рис. 6.6.1. ВАХ структуры металл- $n^+ - ZnO - p - CuInSe_2 - n - ZnO$ -металл (1) и металл- $n - Si - n^+ - ZnO - p - CuInSe_2 - n - ZnO$ -металл (2).

Как видно, между кривой 1 и 2 расхождение заключается лишь в разнице сопротивления структуры, обусловленной включением в структуру кремниевого слоя. Проверкой ВАХ структуры после каждого наращивания пленок установлено, что потенциальный барьер для носителей тока образован только на границе раздела $p - CuInSe_2 / n - ZnO$. Коэффициент выпрямления барьера при

6 В равен 500. Полученная гетероструктура является светочувствительной и при освещении, в ней возникает фото-эдс.

На рисунке 6.6.2 представлена ВАХ гетероперехода $p - \text{CuInSe}_2 / n - \text{ZnO}$ при освещении, при условии AM1, со стороны широкозонного полупроводника. Напряжение холостого хода равно 0,32 В, а ток короткого замыкания 24 мкА. Площадь облученного гетероперехода составила 6 мм². Полагая, что при условии AM1, на географической широте расположения города Баку, поток солнечного излучения принимается равной 83 Вт/см², можно определить фактор заполнения характеристики и КПД гетероперехода:

$$ff = 0,64; \eta \approx 9,3\%.$$

Эти данные позволяют выразить, что гетеропереходы $p - \text{CuInSe}_2 / n - \text{ZnO}$, полученные по изложенным методам, могут быть использованы в изготовлении высокоэффективных преобразователей солнечной энергии.

Спектр фото-эдс гетероперехода представлен на рисунке 6.6.3. Он охватывает область энергии излучения 0,95÷2,5 эВ, где находится наиболее интенсивное излучение всего спектра излучения Солнца. На спектре фото-эдс наблюдаем три пика при 1,3; 1,6 и 2,13 эВ. Первые два относятся к соединению CuInSe_2 , которые наблюдались в спектрах фотопроводимости в ряде работ [4222-424]. Третий пик соответствует фотопроводимости в ZnO , обусловленной активацией уровней, образованной в запрещенной зоне вакансией кислорода.

Контактную разность потенциалов гетероперехода $p - \text{CuInSe}_2 / n - \text{ZnO}$ равную $0,3 \pm 0,01$ В, определили из зависимости емкости от приложенного напряжения. Таким образом, можно сделать вывод, о том, что наращивание гетероструктуры $p - \text{CuInSe}_2 / n - \text{ZnO}$ на кремниевой подложке с промежуточным тонким слоем из ZnO , улучшает технические параметры преобразователей солнечной энергии, изготовленной на базе данной гетероструктуры [425].

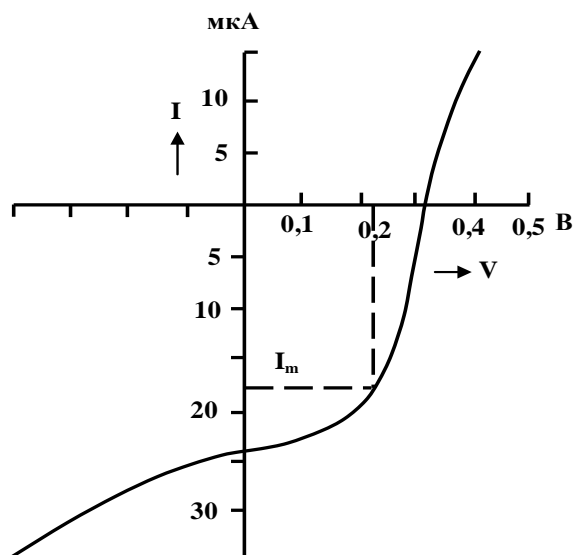


Рис. 6.6.2. ВАХ гетероперехода $p\text{-CuInSe}_2\text{-}n\text{-ZnO}$ при освещении при условии AM1.

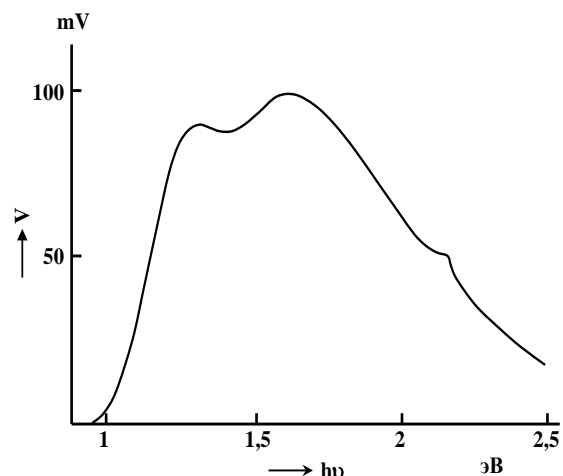


Рис. 6.6.3. Спектр фото-эдс гетероструктуры $p\text{-CuInSe}_2\text{-}n\text{-ZnO}$.

6.7. Фотоэлектрические преобразователи на основе соединений

$\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ и ZnO

Сложные халькогенидные соединения привлекают все больший интерес в связи с тем, что они обладают комплексом исключительно важных свойств и находят широкое применение в различных областях современной техники. Всесторонние исследования физических свойств и разработка стандартной технологии синтеза, выращивания монокристаллов и получения тонких пленок каждого из этих соединений, позволяют полностью раскрыть их практическую значимость и перспективы их внедрения в производстве электронных приборов [426, 427]. Получено, что на разрезе квазибинарной системы $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaTe}_2$ существует состав $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$, который можно рекомендовать как эффективный преобразователь солнечной энергии.

Твердые растворы соединений $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaTe}_2$ обладают кристаллической структурой типа халькопирита [428, 429] с шириной запрещенной зоны 1,63 и 1,0 эВ соответственно. Ширина запрещенной зоны твердого раствора,

соответствующего стехиометрической формуле $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ по расчетам авторов [430] составляет 1,4 эВ, что в расчете для создания эффективных солнечных элементов это значение теоретически является самым оптимальным. Однако, наряду с критерием в расчетах значения ширины запрещенной зоны, необходимо также учитывать параметры кристаллической структуры кристаллов и коэффициенты соответствия между ними. При этом самой подходящей парой кристалла $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ среди известных полупроводников является окись цинка, обладающая структурой вюртцита.

Тонкие пленки соединения окиси цинка с толщиной 0,8-1 мкм осаждены на монокристаллическую кремниевую подложку с ориентацией нормали поверхности в направлении [111]. Эпитаксия окиси цинка обладает структурой несколько деформированной по отношению к нормальному вюртциту. Нарастание на такой поверхности слоя соединения $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ толщиной $\approx 1,5$ мкм, позволяет в определенной мере согласовать кристаллическую структуру окиси цинка, второй раз осажденного сверху пленки твердого раствора. Таким образом, полученная гетероструктура соединения $\text{ZnO} - \text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ удовлетворяет некоторым требованиям, предъявляемым к парам для создания эффективных солнечных элементов. Технологический цикл эпитаксиального наращивания тонких слоев проводился при температуре монокристаллической кремниевой подложки 210 С. Соединение $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ испарялось из кварцевого тигля при температуре 1300 С, а ZnO -из стеклографитового тигля при температуре 1400 С.

Омические контакты со слоем окиси цинка создавали нанесением цинка на поверхность ZnO в форме контура вдоль границы поверхности. Первый слой окиси цинка использован в качестве омического контакта со слоем соединения $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$. Омический контакт между твердым раствором и окиси цинка был получен следующим образом. После выращивания эпитаксиального слоя окиси цинка на кремниевой подложке, графитовый тигель нагревали до 1900 °С, тогда десорбированные атомы углерода, попадая на поверхность ZnO ,

легировали его и тем самым сильно снижали сопротивление пленки. Такой низкоомный слой окиси цинка создает омический контакт с $n - \text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$.

Гетеропереход на границе раздела двух слоев $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ и ZnO (второй слой) является изотипным, ввиду того, что полученные пленки имеют электронную проводимость. ВАХ подобных переходов при темноте и освещении солнечным светом при атмосферной массе равной 1, представлены на рисунке 6.7.1.

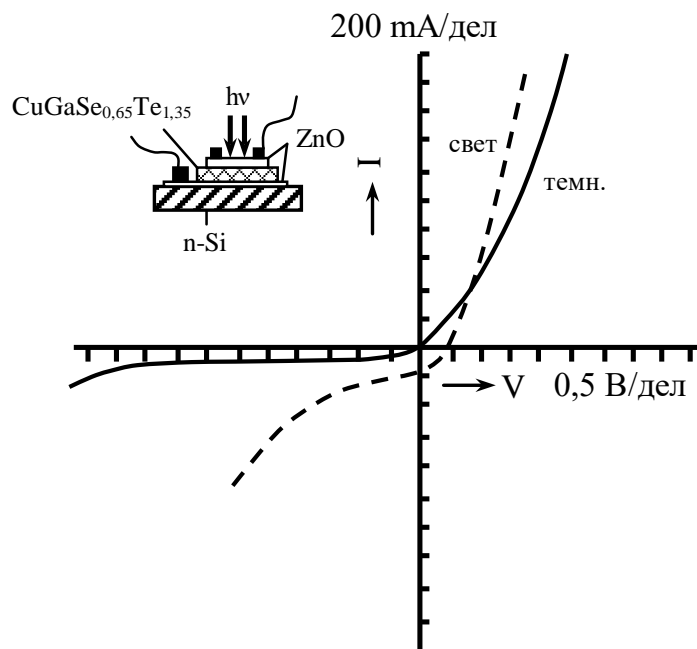


Рис. 6.7.1. ВАХ изотипного гетероперехода $n\text{-ZnO-n-CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ выращенного на монокристаллической кремниевой подложке при темноте и освещении солнечным светом.

Прямая ветвь характеристики описывается выражением типа:

$$I \sim \exp\left(\frac{qV}{\alpha kT}\right),$$

где α -величина равная 1. При освещении гетероперехода возникает фото-э.д.с., полярность которой противоположна полярности внешнего напряжения в случае приложения положительного полюса к первому слою ZnO , т.е. к слою

$CuGaSe_{0.65}Te_{1.35}$. Напряжение холостого хода V_{oc} равно 0,39 В, а плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = 920$ мА/см². Эти значения для данного гетероперехода являются насыщенными по отношению к интенсивности освещения. Фактор заполнения характеристики при условии освещения АМ 1 составляет [431]:

$$ff = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = 0,23,$$

здесь $P_m = 84$ мВт – максимальная удельная мощность фотоэлемента.

С учетом этого эффективность преобразования солнечного излучения, определяется по формуле:

$$\eta_s = \frac{|P_m|}{P_s \cdot S} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot ff}{P_s \cdot S},$$

где P_s - полная мощность поступающего солнечного излучения на эффективную поверхность элемента. Полагая, что при условии АМ 1 согласно стандартам для географической широты, где расположен город Баку $P_s = 83$ мВт/см², площадь поверхности гетероперехода $S = 0,25$ см² находим:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot |J_{sc}|}{P_s} ff \cdot 100\% \approx 4,0\% .$$

Таким образом, для изготовления изотипного гетероперехода $CuGaSe_{0.65}Te_{1.35} - ZnO$, полученное значение КПД можно считать весьма удовлетворительным, т.к. если получить анизотипные гетероструктуры, то КПД можно многократно увеличить. С другой стороны, КПД можно увеличить за счет уменьшения сопротивления перехода и увеличения шунтирующего сопро-

тивления. Эти параметры сильно влияют на фактор заполнения характеристики. Истинное значение высоты потенциального барьера можно определить из ВФХ. На рисунке 6.7.2 представлена зависимость $1/C^2 \sim V$. Экстраполяцией прямолинейного участка до пересечения с осью напряжения, можно найти высоту потенциального барьера: $V_{oc} = 0,4 \pm 0,02$ В. При этом барьер для электронов проводимости получается со стороны полупроводника $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$.

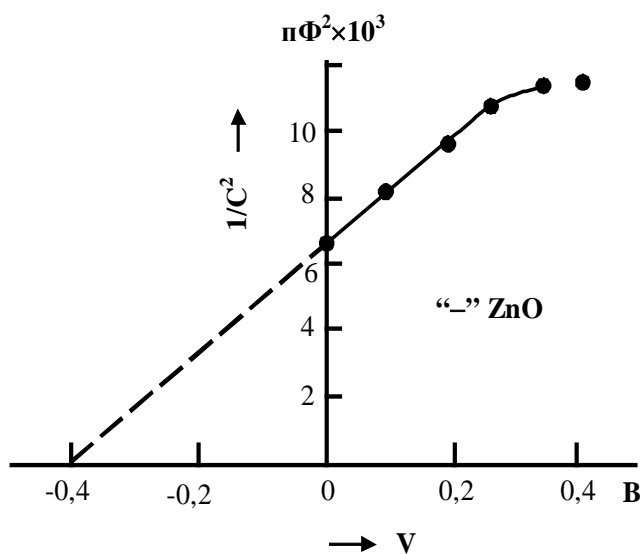


Рис. 6.7.2. ВФХ гетероперехода n-ZnO-n- $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ выращенного на монокристаллической кремниевой подложке.

Спектр фото-э.д.с. гетероперехода представлен на рисунке 6.37.3. Область fotocувствительности начинается с энергии 1 эВ резким нарастанием до максимального значения при 1,28 эВ. Затем ступенчато уменьшается до нуля при 1,95 эВ. Данная область fotocувствительности и общие черты характера спектра полностью совпадают с областью спектра фотолюминесценции и его характером. Спектр фотолюминесценции полученных тонких пленок представлен на рисунке 6.7.4. Из сравнения спектров люминесценции и края спектра фундаментального поглощения тонких пленок полученных на стекле определено, что ширина запрещенной зоны тонких пленок $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35} - ZnO$ составляет 1,44 эВ [434].

Инверсия знака фото-э.д.с. происходящая при 1,95 эВ, видимо связано с эффектом отрицательной фотопроводимости наблюдаемое в тонких пленках ZnO и разных многослойных структурах на его основе [432]. Как видно из рисунка 6.7.3 спектр фото-э.д.с. охватывает весь диапазон спектра видимого излучения. В работе [434] показано, что полосы излучений при 132 и 1,37 эВ на спектре фотолюминесценции обусловлены донорно-акцепторными парами, возникающими в пленке собственными дефектами (вакансиями отдельных элементов) решетки. Максимум фото-э.д.с. на спектре наблюдается в интервале 1,3÷1,37эВ. Следовательно, фоточувствительность гетероструктуры существенным образом связана с концентрацией собственных дефектов пленки $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$.

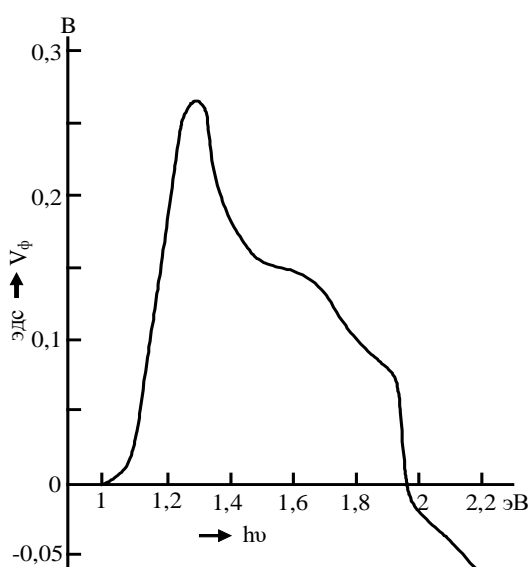


Рис. 6.7.3. Спектр фото-э.д.с. гетероперехода $n-ZnO-p-CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ выращенного на монокристаллической кремниевой подложке.

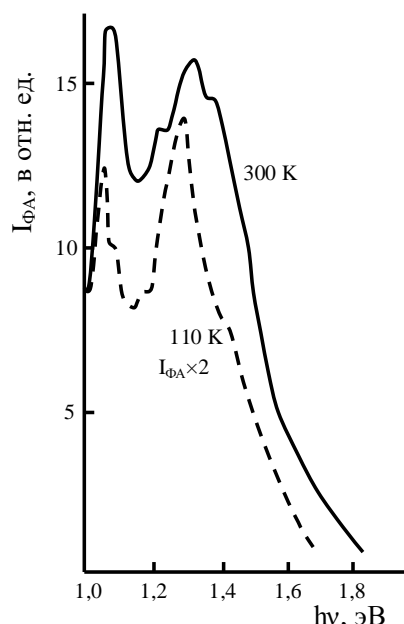


Рис. 6.7.4. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки соединения $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$.

6.8. Гомопереходы изготовленные методом лазерного отжига

Кристаллы $Cu_3Cu_5Se_9$ своеобразно реагируют на воздействие лазерного излучения с длиной волны 0,535 мкм и мощностью 3÷4 Вт [435]. В монокристаллических образцах, нагретых до 400 К при облучении лазерным излучением

ем наблюдается инверсия знака основных носителей заряда. Процесс является необратимым, т.е. после прекращения облучения прежние параметры кристалла не восстанавливаются. Таким образом, облучая лазерным излучением часть кристалла $n - \text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$, можно сформировать p-n переход между облученным и необлученным участками кристалла.

В качестве источника лазерного излучения нами использован твердотельный лазер с модуляцией интенсивности 8,2 кГц, средней мощностью 4 Вт и длиной волны 0,535 мкм излучения. Луч лазера освещал половину площади монокристаллического $n - \text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$. Имеющего форму параллелепипеда с размерами $1 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$. На боковые концы параллелепипеда установлены омические контакты из сплава индия и олова. Через эти контакты при помощи характеристографа во всех стадиях процесса облучения наблюдались ВАХ кристалла. Следовательно, кинетика формирования p-n перехода, наблюдаемая на экране характеристографа, позволяла управлять свойствами гомоструктуры. После завершения процесса облучения, ВАХ гомоперехода на основе $\text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$ имела форму характеристики выпрямляющего диода. На рисунке 6.8.1 изображена ВАХ $n - \text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$ до облучения (кривая 1) и гомоперехода образованного после облучения (кривая 2).

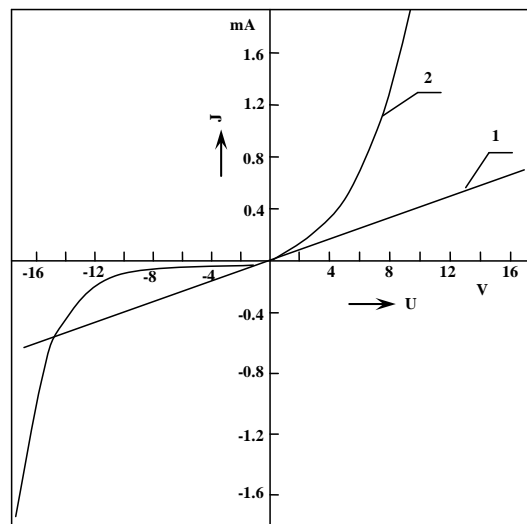


Рис. 6.35. ВАХ $n\text{-Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ до облучения (кривая 1) и гомоперехода образованного после облучения (кривая 2).

Анализ ВАХ гомоперехода показал, что преобладание генерационно-рекомбинационного тока наблюдается в интервале $0 \div 0,4$ В, преобладание диффузионного тока в интервале $0,42 \div 1,5$ В, а высокий уровень инжекции наблюдается в интервале $1,5 \div 6,3$ В [436].

С целью определения характера перехода нами изучена вольт-емкостная характеристика (рис. 6.8.2). Анализ зависимости $C(V)$ от обратного напряжения показал, что экспериментальные точки ложатся на одной линии в масштабе $(1/C^3) \sim V$. Это свидетельствует о том, что переход является линейным переходом. Определены величины контактной разности потенциалов и ширина обедненного слоя: $V_{Bi} = (0.45 \pm 0.03) В$ и $\omega = 0.22$ мкм. Для плавного перехода градиент концентрации определяется выражением:

$$a = \frac{N_D - N_A}{\omega} = \frac{12\varepsilon_S V_{Bi}}{e\omega^3} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ мкм}^{-1}.$$

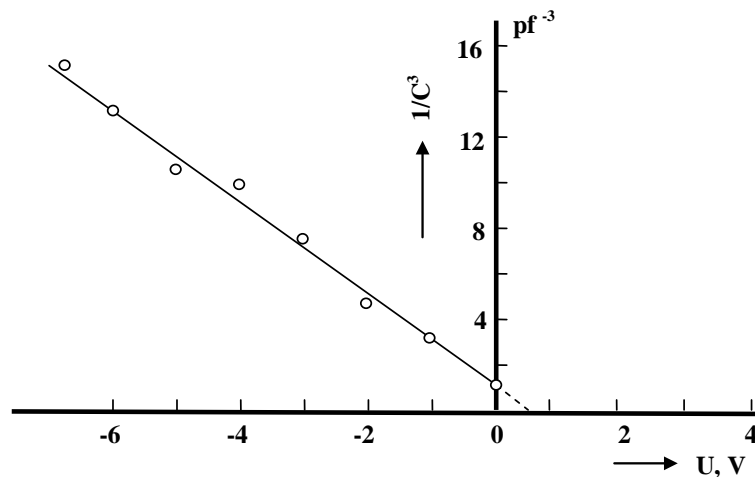


Рис. 6.8.2. Вольт-емкостная характеристика гомоперехода на основе монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$

Концентрация электронов проводимости в монокристаллах $n - Cu_3Cu_5Se_9$ при 300 К, составляет $N_D = 1,23 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Отсюда $N_A = N_D - a\omega = 5,37 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При лазерном отжиге в облученном участке кристалла образовались с концен-

трацией:

$$N_A + N_D = 6,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Изготовленная нами гетероструктура имеет достаточно хорошую фоточувствительность. Спектры фото-э.д.с. хорошо согласуются со спектром фотопроводимости монокристаллического $n - \text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$. Это свидетельствует о том, что под действием мощного лазерного излучения физико-химический состав соединения $\text{Cu}_3\text{Cu}_5\text{Se}_9$ не разрушается, а лишь изменяется соотношение между вакансиями анионного и катионного узла кристаллической решетки.

6.9. Влияние лазерного отжига на динамику дефектов кристаллической решетки монокристалла $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$

Взаимодействие мощного лазерного излучения с полупроводником представляет собой сложный процесс. Этот процесс еще больше усложняется, если полупроводниковое вещество является бинарным или тройным химическим соединением. В этом можно убедиться на примере монокристалла $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$. В работе [437] показано, что кристаллы $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ обладают рядом физических свойств представляющих практический интерес. В частности, было показано, что в широком интервале температуры (200 ÷ 450 К) фоточувствительность неуклонно увеличивается с ростом температуры и область фоточувствительности охватывает 1,35 ÷ 1,9 эВ энергии электромагнитного излучения. При высоком уровне оптического возбуждения, рекомбинация неравновесных носителей тока в $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ происходит в основном через быстрые уровни рекомбинации, обусловленные вакансиями катионов в кристаллической решетке [438]. Показано, что $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ представляет интерес в качестве материала для изготовления преобразователя энергии концентрированного электромагнитного излучения в электрическую энергию.

Соединения $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ синтезированы непосредственным сплавлением

элементов в количестве, соответствующего соотношению стехиометрической формулы и добавлением определенной массы легколетучего компонента для создания давления паров в пустом объеме ампулы. Синтез и выращивание монокристаллов соединения проводился в эвакуированных кварцевых ампулах. Монокристаллы выращивались методом медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры при горизонтальном положении ампулы. Полученные слитки являлись однородными по составу и свойству по всей длине. Удельная электропроводность образцов при 300 К, составляла $\approx 3 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Монокристаллические образцы по всей поверхности подвергались лазерному отжигу при температуре 600 К лазерным излучением с длиной волны 535 нм и со средней мощностью 4 Вт, при частоте следования импульса 8,2 кГц.

Измерение температурной зависимости электропроводности монокристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ показало, что в широком интервале температуры (77 ÷ 450 К), электропроводность обусловлена активацией электронов из донорного уровня с глубиной залегания 0,12 эВ от дна зоны проводимости. После многократного охлаждения до 75 К и последующего нагрева кристалла до 800 К, характер зависимости электропроводности от температуры абсолютно не изменился. Однако, под действием лазерного отжига кристалла в течении 15 ÷ 30 минут в вакууме при температуре 600 К, его удельная электропроводность уменьшается на 4 порядка и кристалл переходит в новое стабильное состояние. Кристалл становится более фоточувствительным, а время релаксации фототока резко уменьшается.

На рисунке 6.9.1 представлены типичные спектры фототока свежеполученных кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ при температурах 195 (1), 325 (2) и 360 (3). Согласно анализам спектров, фотопроводимость кристалла обусловлена электронными переходами из валентной зоны на высоту 1,62 и 1,74 эВ. Первый переход соответствует переходу электронов из валентной зоны на частично опустошенный донорный уровень с глубиной залегания 120 мэВ, созданный вакансиями селена (аниона) в кристаллической решетке. Второй переход осуществ-

ляется между валентной зоной и зоной проводимости, т.е. минимальная ширина запрещенной зоны кристалла равна 1,74 эВ.

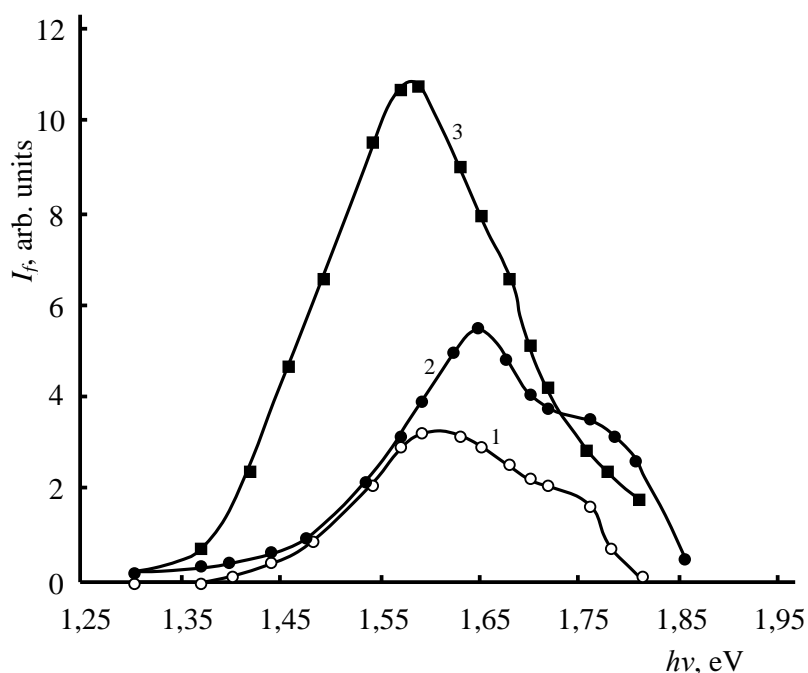


Рис. 6.9.1. Типичные спектры фототока свежеполученных кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$.

Установлено, что при термическом отжиге образцов в парах селена, низкоэнергетическая полоса около 1,62 эВ на спектрах поглощения и фотопроводимость резко погашается.

Температурная зависимость фототока монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ имеет сложный характер (рис. 6.9.2, кривая 1) и сохраняет тенденцию увеличения фототока с ростом температуры от 200 до 400 К. Однако, в образцах, подвергнутых лазерному отжигу, подобная зависимость упрощается (кривая 2). В интервале 250 ÷ 400 К ответственным за активацию фотопроводимости является механизм, объясняющий увеличение времени жизни неравновесных носителей тока за счет теплового заполнения активационного уровня. при температурах Т, К: 195 (1), 325 (2) и 360 (3).

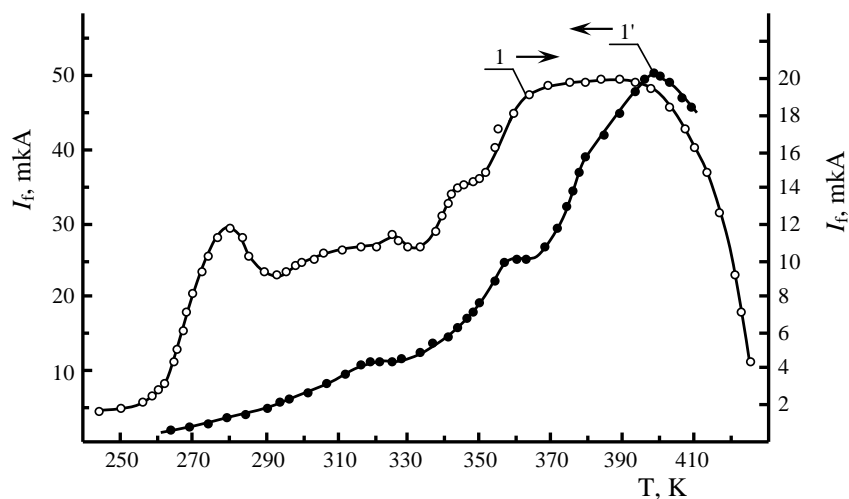


Рис. 6.9.2. Температурная зависимость фототока монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ до (1) и после (1') лазерного отжига.

После лазерного отжига фоточувствительность образцов возросла в 10^3 раз. На рисунке 6.9.3 представлены спектры фототока кристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, подвергнутого лазерному отжигу при 600 К в течении 15 минут. Сравнивая кривые 3 на рисунках, изображающие спектры при 360 К до и после лазерного отжига, видно, что после лазерного отжига в кристалле активировалась фотопроводимость обусловленная электронным переходом на высоту 1,54 эВ.

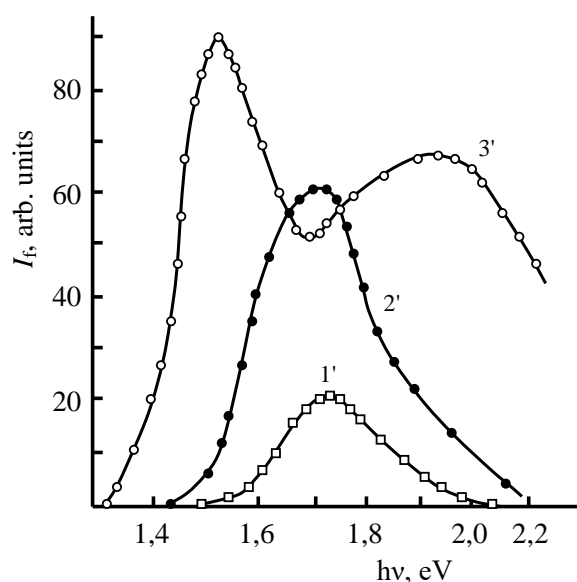


Рис. 6.9.3. Спектры фотопроводимости монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ после лазерного отжига. Т, К: 1' - 256, 2' - 289, 3' - 360.

Кинетику прохождения лазерного отжига после определенной дозы интенсивности излучения в течение 5 минут, рассмотрим, наблюдая кинетику фототока после каждой процедуры отжига под действием П-образного монохроматического излучения лампы накаливания ($\lambda=720$ нм). На рисунках 6.9.4 и 6.9.5 представлены кинетика фототока после каждого этапа лазерного отжига. Кривая 1 изображает кинетику фототока свежизготовленного образца. Остальные кривые (2 – 8) изображают кинетику фототока по мере возрастанию дозы отжига. При низких уровнях интенсивности лазерного облучения (кривые 2, 3, 4), стационарный уровень фототока наступает после заполнения уровней прилипания. С дальнейшим увеличением интенсивности лазерного облучения, на кривых (5 – 8) проявляются быстрые центры рекомбинации. Когда мощность лазерного облучения достигает 3 Вт, кристалл находится в метастабильном состоянии и в течении нескольких минут переходит в высокоомное состояние, рекомбинация неравновесных носителей происходит только через быстрый центр рекомбинации, а время релаксации импульса составляет $\sim 10^{-4}$ с.

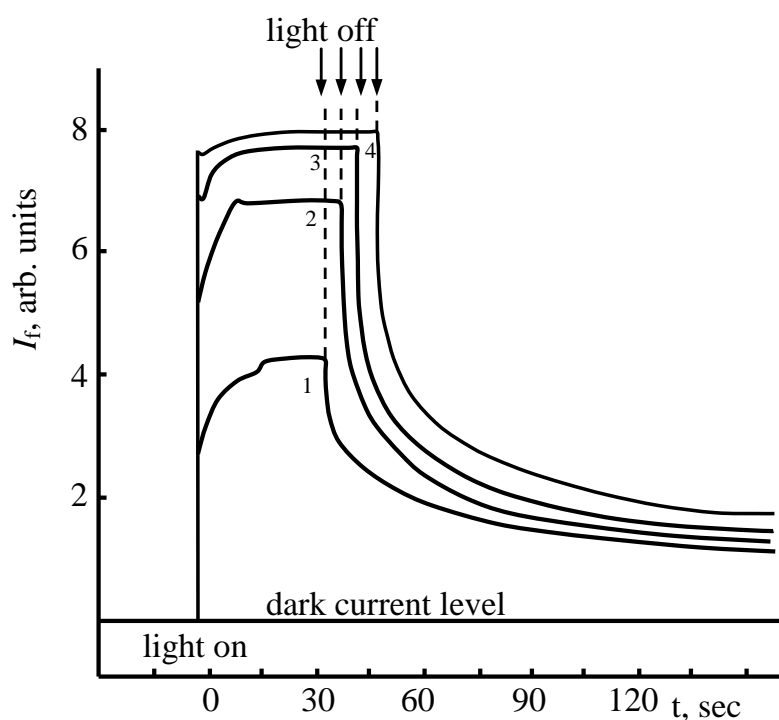


Рис. 6.9.4. Кинетика фототока в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ при низких уровнях возбуждения.

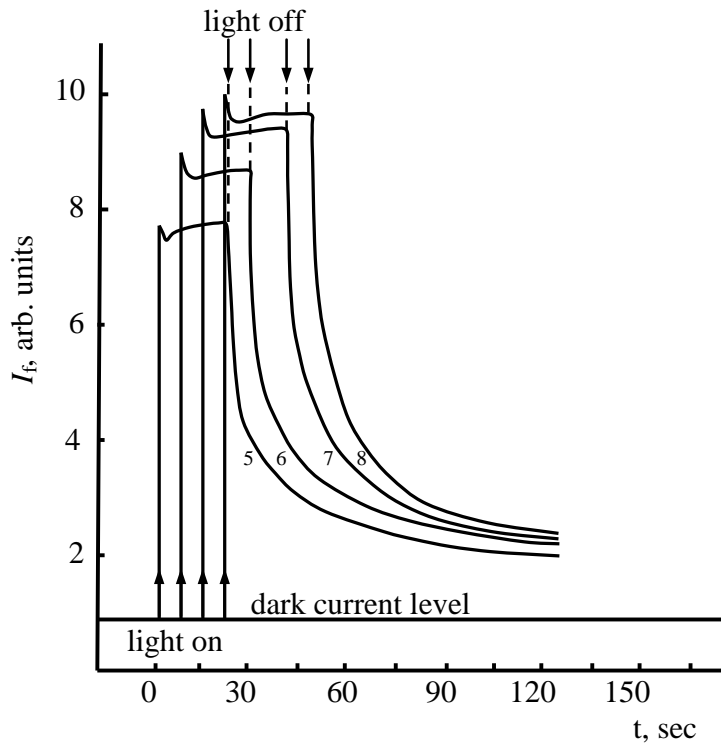


Рис. 6.9.5. Кинетика фототока в монокристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях возбуждения.

При этом люкс-амперная характеристика (ЛАХ) фотопроводимости определяется лишь одними механизмами рекомбинации неравновесных носителей тока. Как видно из рисунка 6.9.6, при двух значениях приложенного электрического поля, при относительно низких значениях интенсивности облучения, наблюдается линейная зависимость фотопроводимости $\Delta\sigma_\phi \sim I$, которая с дальнейшим ростом интенсивности переходит в сублинейную зависимость $\Delta\sigma_\phi \sim I^{0,5}$.

Причем с ростом приложенного напряжения, точка перегиба в ЛАХ, смещается в сторону меньших интенсивностей. Исходная концентрация дырок на центрах рекомбинации p_r^0 , определенная по методу описанному в [439], составляет $\approx 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При высоких уровнях оптического возбуждения, за начальной линейной областью ЛАХ, в широком диапазоне интенсивностей, наблюдается степенная зависимость в виде $\Delta\sigma_\phi \sim I^k$, где $k = 1,3 \div 1,7$. В различных образцах подвергнутых лазерному отжигу при достаточно высоких

уровнях возбуждения, ЛАХ выходит на квазинасыщение.

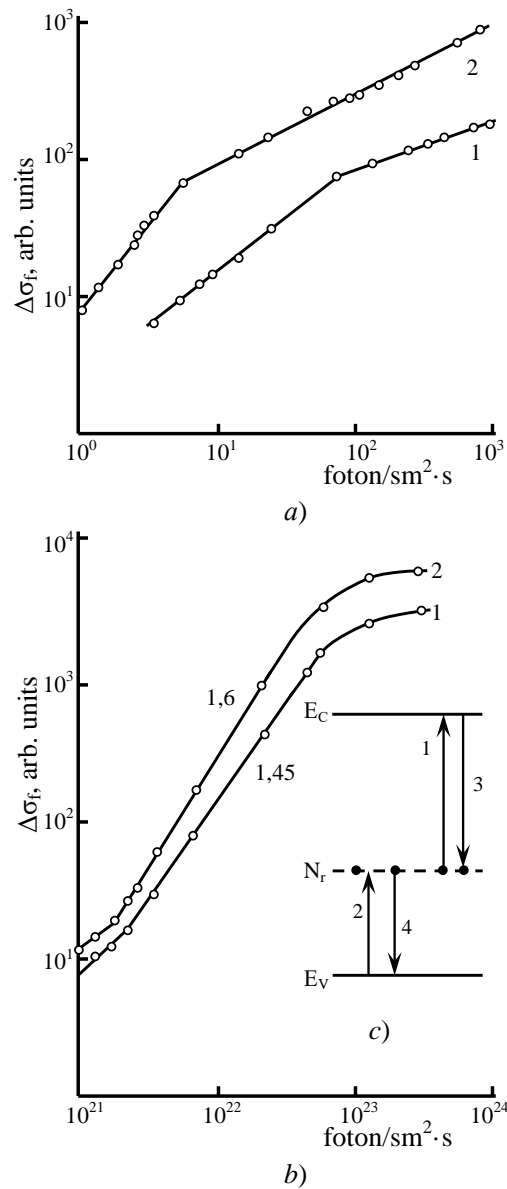


Рис. 6.9.6. Люкс-амперная характеристика фототока в монокристалле $Cu_3Ga_5Se_9$: а) при низком уровне возбуждения, б) при возбуждении лазерным излучением, в) схема энергетических переходов при высоких уровнях возбуждения.

Наблюдаемая зависимость является не стандартной и может быть объяснена следующим образом. Учитывая, что в запрещенной зоне исследованных кристаллов имеются глубокие рекомбинационные уровни с концентрацией N_r ,

(1,1 эВ) и со степенью заполнения дырками $\eta = \frac{p_r^0}{N_r}$, следовательно под действием света при этом возможны переходы типа 1 и 2 (рис. 6.9.6, в). При низких интенсивностях света $\Delta p < p_r^0$ и $\Delta p \approx \Delta n$ можно принять, что степень заполнения уровней вследствие переходов 2, не меняется. При этом фотопроводимость определяется переходами 1 и ЛАХ имеет линейный характер, т.к.

$$\tau = \frac{1}{\gamma p_r^0} \approx const.$$

Однако при относительно высоких интенсивностях, когда $\Delta p \approx p_r$, степень заполнения уровней η растет с ростом интенсивности света. Поскольку вероятность переходов типа 4 зависит как от концентрации электронов на этих уровнях, так и от концентрации неравновесных дырок Δp в валентной зоны, то рекомбинация электронов на уровнях носит квадратичный характер. При этом $n_r = (N_r - p_r) \sim I^{0,5}$, $p_r \sim I^{0,5}$ и $\tau_n = \frac{1}{\gamma p_r} \sim I^{0,5}$.

Вследствие этого, ЛАХ фотопроводимости имеет вид $\Delta\sigma_\phi \sim I^{1,5}$, что согласуется с экспериментальными результатами. Поскольку количество рекомбинационных центров, возникших в кристалле при лазерным отжигом, конечное, то при высоких уровнях оптического возбуждения все уровни возбуждения ($\eta = 1$) и в ЛАХ наблюдается квазинасыщение. Следует отметить, что рассмотренный случай, в некотором смысле аналогичен двухфотонному возбуждению. Однако, при этом роль виртуальных уровней играют реальные уровни, вследствие чего вероятность перехода увеличивается. В результате увеличивается время жизни неравновесных носителей заряда с возрастанием уровня оптического возбуждения или температуры [440].

6.10. Фотовольтаические свойства системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe-Pt}$

Кристаллы n-InSe были выращены методом Бриджмена. Образцы с толщинами $10 \div 80$ мкм и геометрическими размерами 3×3 мм были изготовлены

путем скалывания из крупных слитков. Согласно холловским измерениям при 300 К, подвижность достигает величины $\sim 700 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, удельное сопротивление $\rho \sim 80 \div 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, концентрация носителей тока $n \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Прозрачные и проводящие слои In_2O_3 были получены испарением смеси порошка In_2O_3 (90%) и индия (10%) по методу, описанному в работе [441]. Использование прозрачного слоя In_2O_3 в качестве омического контакта было стимулировано тем, что показатели преломления монокристаллов InSe и слоя In_2O_3 близки. Если учесть, что коэффициент поглощения света монокристаллами InSe в широком диапазоне спектра составляет $\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$, то это позволяет эффективное преобразование света при освещении структуры со стороны прозрачного слоя In_2O_3 , при относительно малой толщине базовой области. Испарение In_2O_3 проводилось под давлением кислорода $\sim 8 \cdot 10^{-5} \text{ мм.рт. столба}$. Скорость осаждения пленок составляла $\sim 20 \text{ \AA}^0/\text{мин}$. Толщина слоя In_2O_3 была измерена интерференционным микроскопом и составляла $650 \div 1200 \text{ \AA}^0$. Слои In_2O_3 с такой же толщиной на стеклянной подложке имели следующие параметры: $\rho \sim (0,2 \div 7) \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\mu = (4 \div 12) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, $n \sim (1 \div 2,6) 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Пропускание таких слоев In_2O_3 в видимой области спектра достигало 80%. На обратную поверхность образца был нанесен термическим испарением полупрозрачный слой Pt, образующий с $n\text{-InSe}$ барьер Шоттки. Поверх платины наносилась золотая контактная гребенка, которая соединялась в цепь с помощью серебряной пасты.

Вольт – амперная характеристика (ВАХ) исследованных структур приведена на рисунке 6.10.1. Прямая ветвь ВАХ начиная с 50 мВ подчиняется обычному выражению $I = I_0 \exp(qU / \beta kT)$, где типичное значение тока насыщения $I_0 \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$, а коэффициент идеальности $\beta \approx 2,88$, что хорошо согласуется с данными [442]. Отклонение от указанной зависимости при относительно больших напряжениях, по-видимому, связано влиянием сопротивления растекания, которое составляет $R_s \approx 110 \text{ Ом}$. Коэффициент выпрямления для некоторых образцов достигает ~ 100 при $U = 0,5 \text{ В}$. Указанное значение I_0 соответствует высоте барьера Шоттки $\sim 0,6 \text{ эВ}$. Относительно большое значение β , свидетельствует

о том, что при 300 К, вклад термического тока не является доминирующим и затрудняется определение высоты барьера Шоттки из температурной зависимости параметра I_0 . В интервале 300÷370 К и при напряжениях $U < 0,5$ В температурная зависимость прямого тока может быть представлена как $I \approx \exp(-\Delta E / kT)$, где параметр $\Delta E \approx 0,32$ эВ и хорошо согласуется с глубиной залегания донорных уровней в InSe. Обратные ветви ВАХ в двойном логарифмическом масштабе являются линейными, с наклоном $\sim 0,7$.

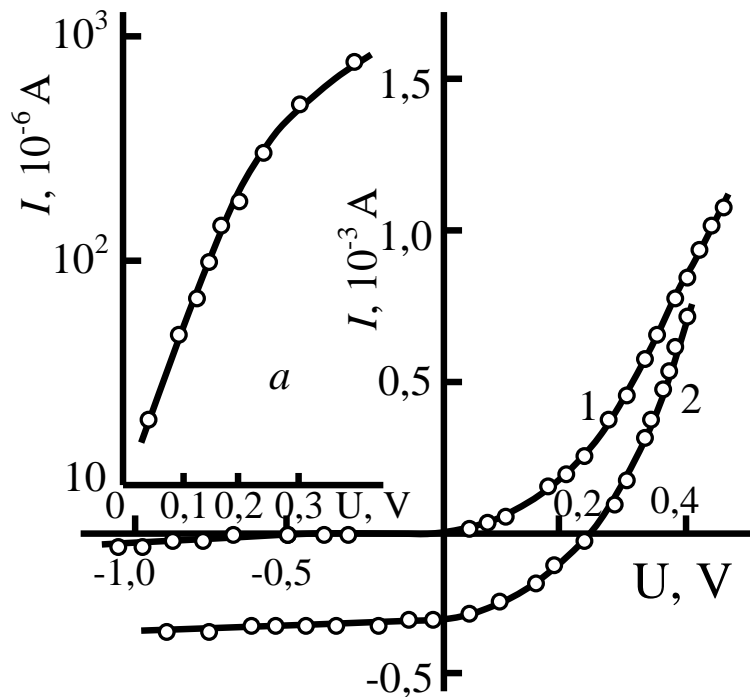


Рис.6.10.1. ВАХ контакта In_2O_3 - n-InSe – Pt в темноте (1) и при освещении (2):
а - прямая ветвь ВАХ в полулогарифмическом масштабе.

Вольт-фарадные характеристики исследованных структур при частоте 1 МГц, являются линейными в масштабах $C^2=f(U)$ (рис. 6.10.2) [443].

Диффузионный потенциал при этом получает значение $V_D \approx 0,52$ В. Толщина слоя объемного заряда, оцененная по величине емкости при нулевом напряжении, составляет $W \approx 3,12$ мкм.

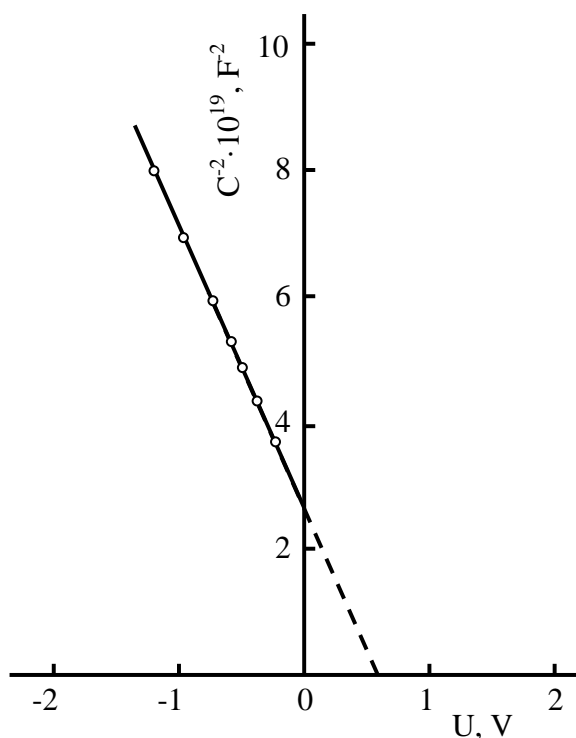


Рис.6.10.2. Вольт – фарадная зависимость контакта In_2O_3 - n-InSe – Pt при 300К.

Спектр фоточувствительности при освещении структуры со стороны слоя In_2O_3 представлен на рисунке 6.10.3, Измерения проводились при постоянном потоке фотонов с помощью двойного монохроматора с голографической решеткой. В качестве источника света использовалась галогенная лампа мощностью 250 Вт. Добавление к экспериментальному спектру расчетного, позволяет определить основные параметры использованных структур, а именно, диффузионную длину неосновных носителей заряда.

При расчете спектра фоточувствительности мы учитывали два вклада в случае однородного освещения полупроводника с толщиной d в направлении, параллельном оси-с:

а) вклад тока неравновесных носителей описывается уравнением диффузии

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n - n_0}{\tau} = -\alpha \Phi_0 \exp(-\alpha x), \quad (6.10.1)$$

где D - коэффициент диффузии генерированных фотоносителей, Φ_0 – плотность фотонов, n_0 и n – концентрации дырок в равновесном и неравновесном состояниях, соответственно; τ – время жизни неравновесных носителей.

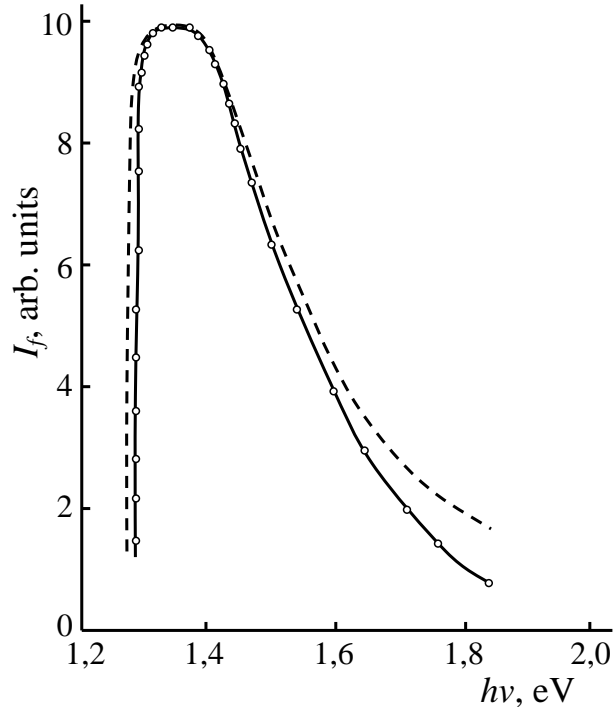


Рис.6.10.3. Спектральное распределение фоточувствительности контакта In_2O_3 - n-InSe – Pt при освещении со стороны In_2O_3 (б). Сплошная кривая- эксперимент, пунктирная - расчет.

С учетом граничных условий:

$$n|_{x=d} = n_0 \quad \text{и} \quad \frac{dn}{dx}|_{x=0} = 0,$$

имеем следующее решение [442]:

$$I_p = q\Phi_0 \frac{\alpha^2 L_p^2}{\alpha L_p^2 - 1} \left[\frac{1}{ch \frac{\alpha}{L_p}} - \exp(-\alpha d) \left(1 + \frac{1}{\alpha L_p} th \frac{d}{L_p} \right) \right]. \quad (6.10.2)$$

б) вклад генерированных фотоносителей в области обедненного слоя с толщиной W :

$$I_W = q\Phi_0 \exp(-\alpha d)(1 - \exp(-\alpha W)). \quad (6.10.3)$$

Полный фототок $I_\Phi = I_p + I_W$.

Расчетная кривая (рис.6.10.3 пунктирная кривая) согласуется с экспериментальной кривой при следующих значениях параметров: $W=3$ мкм, $d=12$ мкм, $L_p=2$ мкм.

Энергетическая диаграмма системы In_2O_3 - n-InSe – Pt. представлена на рисунке 6.10.4. Как видно из рисунка ширина запрещенной зоны In_2O_3 равна 3,5 эВ. Величина потенциального барьера, определенная из ВАХ структур в темноте $\sim 0,61$ эВ.

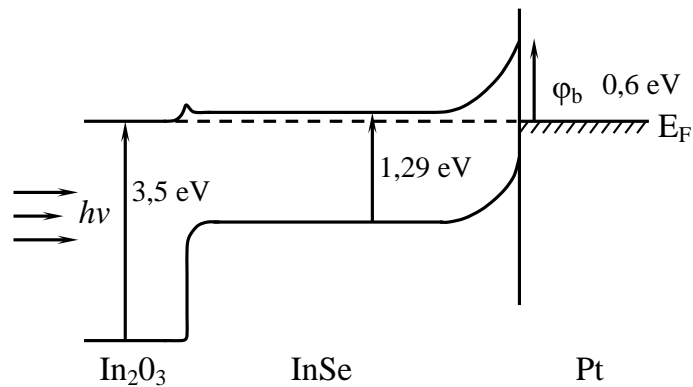


Рис.6.10.4. Энергетическая диаграмма системы In_2O_3 - n-InSe – Pt.

Оценки, проводимые нами на основе теоретических и экспериментальных данных, показывают, что коэффициент преобразования света, на основе системы In_2O_3 - n-InSe – Pt, достигает $\sim 6\%$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены оптически однородные монокристаллы, тонкие пленки и наноструктуры двойных и тройных соединений на основе элементов A^I , B^{III} и C^{VI} , методами Бриджмена, мгновенного термического испарения в вакууме и электрохимического осаждения, соответственно. Проведены структурные и элементные анализы полученных тонких пленок и наночастиц при помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), атомного силового микроскопа (AFM), спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM).
2. Обнаруженное при высоких уровнях оптического возбуждения нелинейное поглощение в кристаллах InSe в области экситонного резонанса, обусловлено экранированием кулоновского взаимодействия свободными носителями и экситон-экситонным взаимодействием. Плотность электронно-дырочных пар, генерированных лазерным светом в InSe ($\sim 3 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$) значительно превышает плотности, необходимую для мотовского перехода в этих кристаллах ($\sim 2.5 \times 10^{16} \text{см}^{-3}$).
3. Изменение показателя преломления в тонких пленках GaSe при высоких интенсивностях оптического возбуждения и наблюдаемый сдвиг край полосы поглощения в низкоэнергетическую область спектра связано безызлучательной рекомбинацией неравновесных электронно-дырочных пар, генерированных лазерным светом.
4. Заполнением энергетических зон при высоких уровнях оптического возбуждения GaSe приводит к просветлению края полосы поглощения, с одновременным его сдвигом в высокоэнергетическую область спектра. Наблюдаемый эффект заполнения зон позволяет на основе тонких пленок GaSe создать полупроводниковый лазер.
5. При высоких интенсивностях лазерного возбуждения кристаллов InSe происходит эффект тепловой нелинейности, в результате которой, изменяется показатель преломления и среда ведет себя как собирающая или рассеива-

ющая линза. Показано, что тепловая нелинейность имеет большое время отклика, определяемое временем, необходимым для охлаждения кристалла. Этот медленный отклик помогает отличить термически индуцированные нелинейности от оптических нелинейностей электронного происхождения.

6. Полосы излучений, выявленные на спектрах фотолюминесценции кристаллов $Cu_3In_5S_9$, при лазерном возбуждении обусловлены наличием в запрещенной зоне кристалла уровней, обусловленными вакансиями в узлах анионной и катионной подрешетки.
7. Обнаружено двух и трехфотонное поглощения в кристаллах GaS и $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких интенсивностях оптического возбуждения. Коэффициент двухфотонного поглощения в GaS оказался равным $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности света $I_0 = 1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$. Отношение коэффициента двухфотонного к коэффициенту трехфотонного поглощений в $Cu_3Ga_5Se_9$ оказалось порядка 10^4 .
8. Предложен новый способ определения состава и энергетических параметров эпитаксиальных полупроводниковых слоев с варизонной структурой в примере GaS-GaSe. При двух и трехфотонном возбуждении гетероструктуры GaS-GaSe лазерным излучением из интерпретации спектров фотолюминесценции определены состав, величина запрещенной зоны, толщина слоев, концентрация глубоких и мелких примесей, определяющих характер рекомбинационных процессов и, следовательно, эффективность реализуемых структур.
9. Предложен метод определения эффективного сечения поглощения света неравновесными носителями зарядов в InSe, генерируемыми лазерным светом, $\sigma_{n+p} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Наличие быстрого спада на кривой релаксации импульса, позволяет предложить кристаллы InSe в качестве детектора для регистрации коротких импульсов лазеров, работающих в ИК-области спектра.

10. Обнаруженные в тонкослойной структуре InSe сверхбыстрые фототоки при лазерном возбуждении обусловлены наличием в указанном веществе быстрого канала рекомбинации с большим сечением захвата.
11. Изготовлены ослабители лазерного излучения, способные уменьшать интенсивности излучения различных лазеров (He-Ne, YAG:Nd³⁺, жидкостные лазеры) более, чем на два порядка, и могут быть также использованы в качестве отрезающих светофильтров. Физическая основа ослабителей лазерного излучения, работающих в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, связана с эффектом смещения края полосы поглощения кристаллов GaSe и InSe под действием электрического поля.
12. Методом лазерной абляции получены тонкие пленки InSe и n-p структуры на основе тонких пленок InSe и AgIn₅S₈. Показано, что инверсия типа проводимости в тонких пленках InSe и AgIn₅S₈ под действием лазерного излучения может быть обусловлена либо локальным изменением динамики поведения дефектов кристаллической решетки за счет нагрева, либо в результате поглощения света в структурных неоднородностях.
13. Впервые разработана технология выращивания сверхтонких пленок InSe методом термического испарения и осаждением пара на поверхность жидкой фазы. Методами EDAX и SEM определены состав и толщины полученных пленок.
14. Обнаружено возникновение дрейфовой емкости в 2D тонких пленках InSe. Показано, что после оптического возбуждения пленки световым импульсом длительностью в десятки наносекунд, наряду с обычной релаксацией фототока, вызванной рекомбинацией неравновесных носителей заряда, происходит разряд дрейфовой емкости. Поэтому процесс релаксации можно рассматривать как диссипативное течение релаксационного типа и применить к нему уравнение Максвелла-Каттанео.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hüseynov Ə.H., Nəcəfova B.A. $Cu_3Ga_5Se_9$ monokristallarıda fotokeçiricilik. / «Fizika və astronomiya problemləri» Resp. Elmi konf. materialları, Bakı, 2010, s.24. **1.5. 1**
2. Əhmədova F.Ş., Pənahov T.M., Salmanov V.M., Hüseynov Ə.H., Məmmədov R.M. Nd, Er, Dy nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış GaSe nanozərrəciklərinin optik və lüminessensiya xassələri. / Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti. Beynəlxalq Elmi Konfrans, Bakı. 2018, s. 188-191. **5.8.5**
3. А.Г. Гусейнов, А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов, Mamedov R.M., А.А. Салманова, Л.Г. Гасанова, А.З. Мамедов. Особенности люминесценции и фотопроводимости слоистых кристаллов $Cu_3In_5S_9$ под действием лазерного излучения. // Оптика и спектроскопия 2016, т.121, №6, с.966-969. **2.10.11**
4. Абдуллаев Г.Б., Агаева А.А., Ярошецкий И.Д., Салманов В.М. Генерация второй гармоники в соединения A^3B^6 . ФТП, 7 (1973) 1229-1234. **2.2. 1, 2.7.3**
5. Абдуллаев Г.Б., Алиева М.Х., Мирзоев Б.Р., Рывкин С.М., Салманов В.М., Ярошецкий И.Д. Фотопроводимость и люминесценция селенида галлия при двухфотонном возбуждении. ФТП, 1970, т. 4, с. 1393-1395. **3.4.6, 5.1.17**
6. Абдуллаев Г.Б., Алиева М.Х., Мирзоев Б.Р., Рывкин С.М., Салманов В.М., Ярошецкий И.Д. Генерация в GaSe при двухфотонном оптическом возбуждении. ФТП, 1970, т. 4, с. 1395-1397. **3.4.7, 2.7.1**
7. Абдуллаев Г.Б., Аллахвердиев К.Р., Кулевский Л.А., Прохоров А.М., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. Параметрическое преобразование ИК-излучения в кристаллах GaSe. Квантовая электроника. **2** (1975) 1228 -1235. **2.7.5**
8. Абдуллаев Г.Б., Беленький Г.Л., Нани П.Ш., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. ФТП 1975, т.1, №9, с.161-165. **2.8. 18**
9. Абдуллаев Г.Б., Кулевский Л.А., Прохоров А.Г., Савальев А.Д., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. GaSe- новой эффективной материал для нелинейной оптики. Письма в ЖЭТФ, **16**(3) (1972) 130-133. **2.7.2**

10. Абдуллаев Г.Б., Салманов В.М., Агаева А.А., Ярошецкий И.Д. Генерация второй гармоники в соединениях $A^{III}B^{VI}$. ФТП, 1973, 7, 1229-1232. **2.9.2, 5.1.16**
11. Абдуллаев Г.Б., Салманов В.М., Тагиров В.И., Казым-заде А.Г., Панахов М.М. Особенности фотопроводимости анизотропных кристаллов InSe. ФТП, 1980, 14, 1842-1846. **2.9.6**
12. Абдуллаев Г.Б., Салманов В.М., Тагиров В.И., Казым-заде А.Г., Панахов М.М. Внутризонное поглощение света монокристаллами InSe, индуцированное излучением рубинового лазера. ФТТ, 1981, 23, 3452-3457. **2.9.7**
13. Абуталыбов Г.И., Белле М.Л. ФТП, 8, 368 (1974). **5.11.7**
14. Алиев Ф.М. Физические свойства новых тройных полупроводниковых соединений $Cu_3In_5Se_9$ и $Cu_3Ga_5Se_9$: Дис...канд. физ.-мат. наук. – Баку, 1987, с. 161. **1.8. 1,1.12. 1**
15. Аут И., Генцов Д., Герман К. Фотоэлектрические явления: М., Мир, 1980, 132 с. **1.13.1**
16. Ахундов Г.А., Агаева А.А., Салманов В.М. О механизме стимулированного излучения в кристаллах GaSe при двухфотонном возбуждении. ФТП, 1972, т. 6, с. 405. **3.4.8**
17. Ахундов Г.А., Салманов В.М., Агаева А.А., Беленький Г.Л. Исследование быстрого канала рекомбинации в InSe при возбуждении светом неодимового лазера. Известия ВУЗ СССР, 1972, 7, 127-130. **2.9.1**
18. Ахундов Г.А., Салманов В.М., Агаева А.А., Ярошецкий И.Д. Определение сечения поглощения света неравновесными носителями, созданными рубиновым лазером в кристаллах селенида индия. ФТП, 1973, 7, 2225-2228. **2.9.3**
19. Ашкинадзе Б.М., Бобрышева А.И., Москаленко С.А., Пышкин С.Л., Радауцан С.И. Некоторые нелинейные оптические эффекты в фосфиде галлия, Тр. IX Межд. Конф. По физике полупроводников. Москва, 1968, с. 200. **3.3.4**

20. Ашкинадзе Б.М., Гринберг А.А., Рывкин С.М., Ярощецкий И.Д. Двухфотонная фотопроводимость в CdS при возбуждении гигантскими импульсами рубинового лазера. ФТТ, 1967, т.9, в.2. с. 601-603. **3.2.5**
21. Ашкинадзе Б.М., Гринберг А.А., Рывкин С.М., Ярощецкий И.Д. Фотопроводимость фосфида галлия при возбуждении гигантскими импульсами рубинового лазера. ФТП, 1, 1017, 1967. **3.2.6**
22. Ашкинадзе Б.М., Патрин А.А., Ярощецкий И.Д. Поглощение света неравновесными носителями и рекомбинация в кремнии при высоких уровнях возбуждения. ФТП, 5 (1971) 1681-1687. **2.2. 10**
23. Ашкинадзе Б.М., Рывкин С.М., Ярощецкий И.Д. Экспериментальное наблюдение трехквантового поглощения в сульфиде кадмия. ФТП, 2, 1540, 1968. **3.2.2**
24. Басов Н.Г., Грасюк А.З., Зубарев И.Г., Крохин О.И. Полупроводниковый квантовый генератор с двухфотонным оптическим возбуждением, ЖЭТФ, 1965, т. 50, с.551-560. **3.2.3, 3.3.3**
25. Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Шивидов Н.К. Вестник Калмыцкого университета, **4** (20), 30 (2013). **4.6.8**
26. Бахтинов А.П., Ковалюк З.Д., Сидор О.Н. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1498. **5.1.6**
27. Блинов Л.М., Боброва Е.А., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. О рекомбинации неравновесных носителей в кремнии при высоких уровнях фотовозбуждения. ФТТ, 9 (1967) 3221-3226. **2.2. 9**
28. Бломберг Н. Нелинейная оптика. Издательство Мир, 1966, 360 с. **3.1.1**
29. Боброва Е.А., Вавилов В.С., Галкин Г.Н., Епифанов М.С., Мехтиев Р.М., Сафаров В.П.. Измерение двухфотонного поглощения в GaS_xSe_{1-x} . ФТП, **11(1)** (1975) 132-134. **2.7.7, 3.2.4**
30. Боднарь И.В., Викторов И.А., Жафар М.А., Павлюковец С.А. // ФТП, 2016. т. 50, № 2. с. 154-157. **4.2.8**

31. Боднарь И.В., Шаталова В.В. // Ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. ФТП, 2012, том 46, вып. 9, с. 1146-1149. **2.11.4**
32. Бондарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительные структуры на монокристаллах CuIn_5Te_8 // ФТП, 2011, т.45, в. 5, с. 617-621. **1.9. 1**
33. Бонч-Бруевич А.М., Ходовой В.А. Многофотонные процессы, УФН, 1965, т. 85, в. 1, с. 3-67. **3.1.4**
34. Волков Е.Ю., Лисоченко В.Р., Конакова Р.В., Охрименко О.Б., Светличный А.М. // Известия Вузов, 2011, №1/2, с. 143-146. **6.4.7**
35. Волкова Е.К., Кочубей В.И. Изв. Самарского научного центра РАН, **14** (4), 197 (2012). **4.6.12**
36. Гарибов А.А., Мадатов Р.С., Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Мустафаев Ю.М., Ахмедов Ф.И., Джахангиров М.М. Спектрометрия ионного рассеяния и комбинационное рассеяние света в монокристаллах GaS, подвергнутых облучению водородом с энергией 140 кэВ. ФТП, 2015, т. 49, вып. 5, с. 599-602. **5.6.9**
37. Гашимзаде Ф.М. // Изв. АН АзССР. Сер. Физ.-мат. и тех.наук, 1963, №3, с. 67. **6.7.4**
38. Георгобиани А.Н., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Иззатов Б.М. Неорганические материалы, 1995, т.31, №1, с.19-22. **5.8.4**
39. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Высшая школа, 2008. **6.1.2**
40. Гросс П. Свободные электроны в твердых телах. Москва, Мир. 1982, с.35. **2.5.11**
41. Гусейнов А.Г., Джахангирова С.А., Мамедов Р.М., Оруджева В.И. Фотопроводимость $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ при высоких уровнях оптического поглощения. // Бейнял. конф. «Физика-2005», Мягальяр топлусу, АМЕА Физ. Инст. 60 ил, 7-9 ийун, Баки, «Елм», 2005, с. 674-675. **1.8. 2**

42. Гусейнов А.Г., Заак Хосин, Деббаш Джамель, Талыбова Д.А. Излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда в $CuInSe_2$. // Деп. В АЗНИИТИ № 1472-Аз, 1991, 6 с. **1.7. 1**
43. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. О роли собственных точечных дефектов в процессах рекомбинации неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5Se_9$. // Bakı universitetinin xəbərləri, FRES, 2009, №4, s. 145-153. **4.3.5**
44. Гусейнов А.Г., Хан Мен Ук. Электропроводность монокристаллов $Cu_3Ca_5S_9$. // В кн. Электрические и оптические свойства вещества, Баку, АЗГУ, 1984, с. 7-10. **1.13. 2**
45. Гусейнов А. Г., Салманов В.М., Салманова А.А., Мамедов Р.М., Ахмедова Ф.Ш. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок GaS и гетероструктуры GaS/InSe. // Optics and spectroscopy 2019, v.126, №5, p.538-543 (65). **5.6.15**
46. Гусейнов А.Г. Катодо-и фотолюминесценция монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$, // Неорганические материалы, 2011, с. 1049-1052. **2.10.7, 3.2.7, 1.8. 3**
47. Гусейнов А.Г. Катодолюминесценция кристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$. / БДУ-ун 90-иллик йуб. щяср олун. конф. матер. Баку, 2009, с.230-231. **1.8. 4**
48. Гусейнов А.Г. Мамедов Р.М. // Баку Дювлят Университети, ФРЕС, 2009, №4, с. 145-152. **6.7.8**
49. Гусейнов А.Г. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства новых полупроводниковых соединений $Ag_3In_5Se_9$ и $Ag_3Ga_5Se_9$: Дис...канд. физ.-мат. наук, Баку, 1983, с. 149. **1.5. 2**
50. Гусейнов А.Г., Джафаров М.Б. Мамедов Р.М. О механизме излучательной рекомбинации в монокристаллах $AgIn_5S_8$. Агр. наука XXI в. Акт. исслед. и перспек. Сб. науч. тр. Санкт-Петербург. 2013, с. 171-174. **1.11. 6**
51. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотоприемники концентрированного излучения $Cu_3Ga_5Se_9$. / XVIII международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Тезисы докладов, 25-28 мая 2004. Москва, стр. 145-146. **4.3.1**

52. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотоэлектрические преобразователи на основе соединений $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}\text{-ZnO}$. // Bakı universitetinin xəbərləri, FRES. 2012, №1, с. 142-150. **6.7.9**
53. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Байрамова А.И., Джавадова М.М. Особенности динамики спектра фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при изменении интенсивности лазерного возбуждения. // Оптика и спектроскопия. 2022, т. 130, вып.8, с. 1201-1204. **2.11.13**
54. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Фараджева Н.З. Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктуры ZnO-CuInSe_2 . / AZTU, «Bəqra olunan enerji mənbələrində istifadə olunma problemləri və perspektivləri» Beynəlxalq elmi texniki konf.mat. 2012, s. 22-25. **6.6.5**
55. Гусейнов А.Г., Салманов В.М., Ахмед А.А., Мамедов Р.М., Магомедов А.З., Джафарлы Р.С. О механизме рекомбинации неравновесных носителей тока в монокристаллах CuIn_5S_8 . Fizikanın müasir problemləri VIII Respublika konfransı, Bakı 2014, səh.122-125. **4.4.4**
56. Гусейнов А.Г., Салманов В.М., Мамедов Р.М., Джабраилова Р., Магомедов А.З. Новый метод получения *n-p* структуры на основе дефектного полупроводника AgIn_5S_8 . // Известия ВУЗов, Томск, 2017, т.60, №10, с. 88-91. **6.1.7, 6.4.12**
57. Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Мамедов Р.М. Фотолюминесценция тонких пленок $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ и $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$. / Тезисы докладов республиканской научной конференции. «Физика 93» 1993. с. 7. **1.8. 5**
58. Гусейнов А.Г., Талыбова Д.А., Заак Хосин, Деббаш Джамель, Кейта М. Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ № 1472-Аз, - 1652. – Аз, 1991 с.8. **1.12. 2**
59. Давыдов А.С., Любченко А.Ф. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 6, с. 1301–1303. **5.6.8**
60. Дворников Д.П., Ярошецкий И.Д., Салманов В.М. Наблюдение резонансного излучения в области сплошного спектра полупроводников. Письма в ЖЭТФ, **20** (1974) 17-23. **2.7.4**

61. Драпак С.И., Гаврилин С.В., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Собственной Окисел селенида индия в условиях сорбции паров воды. Прикладная физика, 1, с. 115-122, 2011. **5.4.2**
62. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // ФТП. 2007. V. 41. P. 312. **5.1.7**
63. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учебное пособие /; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2006. **6.1.4**
64. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984, 386 с. **6.1.6**
65. Ивановский А.Л. Бор и его соединения с неметаллами: химическая связь и электронные свойства, Усп. химии, **66** № 6 (1997) 511–536. **5.10.4**
66. К.Зеегер. Физика полупроводников. Мир, М., 1977. **1.10. 3**
67. Казым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe. Журнал технической физики, 2007, т.77, вып. 12, 80-82. **2.9.9, 2.7.22, 5.1.15, 2.5. 2**
68. Казым-заде А.Г., Салманов В.М., Агаева А.А. Экситонное поглощение в кристаллах GaSe и InSe // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 12.С. 87. **5.1.18**
69. Карачинов В.А. // ФТП, 1997, т. 31, №1, стр. 53-55. **6.4.8**
70. Кашкаров П.К., Петров В.И., Птицын Д. В. // ФТП, 1989, т.23. стр. 2080-2082. **6.4.2**
71. Келдыш Л.В. ЖЭТФ, 1964, 47, 1945. **3.1.2**
72. Келдыш Л.В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны. ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 1945-1957. **3.4.3, 3.2.12**
73. Киселюк М.П., Власенко А.И., Генцарь П.А., Вуйчик Н.В., Заяц Н.С., Кругленко И.В., Литвин О.С., Криськов Ц.А. Оптические свойства тонких пленок GaSe/n-Si (111). Физика и техника полупроводников, 2010, т.44, вып. 8, с. 1046-1049. **2.5. 1**
74. Кладько В.П., Пляцко С.В. // Письма ЖТФ, 1996, т.22, стр. 32-36. **6.4.5**

75. Ковалюк З.Д. // Моноселенид индия – революция в нанoeлектронике. [www. 2 geek.ru/news/336](http://www.2geek.ru/news/336). **6.4.13, 6.3.12, 6.2.2, 2.9.14, 2.2. 7**
76. Кязым-заде А.Г, Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Неорганические Материалы, 43, 1419 (2007). **5.9.3, 5.11.2**
77. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Экситонное поглощение в кристаллах GaSe и InSe при пикосекундном возбуждении, Неорганические материалы. № 12 (2007) 1419-1423. **2.1. 4, 2.2. 2**
78. Кязым-заде А.Г., Джафаров М.А., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Динчер А.Х. Структура, оптические люминесцентные свойства наночастиц GaSe. Российские нанотехнологии, № 3 (2015) 92-97. **2.2. 6, 6.3.13, 5.1.23, 5.2.2**
79. Кязым-заде А.Г., Карабулур М., Динчер А.Х., Салманов В.М., Джафаров М.А., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Алиева А.М. Электрические и оптические свойства наночастиц InSe. // АМЕА Хəбərləri, Fizika- texnika və ri- yaziyyat elmləri seriyası. 2015, с. XXXV, №5, s. 100-108. **5.4.4**
80. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Гасанова Л.Г., Мамедов Р.М. Оптические нелинейности в кристаллах GaSe и InSe при лазерном возбуждении. Оптика и спектроскопия, 2014, том 116, № 4, с.130-133. **2.9.10**
81. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Mamedov R.M., Агамалиев З.А., Салманова А.А., Ахмедова Ф.Ш. Инверсия типа проводимости тонких пленок n-InSe под действием лазерного излучения. ЖТФ, 2019, т.89, вып. 4, с. 599-602. **6.4.19, 2.9.13, 3.3.2, 3.4.9**
82. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Нелинейное поглощение в кристаллах $Cu_3Ga_5Se_9$ при лазерном возбуждении. // BDU xəbərləri. 2015, №2. 119-126. **3.2.14**
83. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Ахмедова Ф.Ш. Особенности оптического поглощения и фотопроводимости моноселенида индия при лазерном возбуждении. Известия ВУЗов, Томск, 2017, Т. 60, № 10, стр.30-33. **2.9.12, 2.7.8, 6.2.3, 5.6.10**

84. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Динчер А.Х. Высокоэнергетическое излучение в области сплошного спектра тонких пленок GaSe под действием лазерного излучения. / «Ortonoelektronika və kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası» Beyn. konfr. mater. BDU, Bakı. 2015, с.29-31. **5.11.9**
85. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Салманова А.А., Мамедов Р.М., Джавадзаде А.А. Просветление в области экситонного резонанса в слоистых кристаллах GaSe. // Оптика и спектроскопия, 2014, т.117, №3, с.91-95. **2.5. 14, 2.10.5**
86. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Салманова А.А., Мамедов Р.М., Ахмедова Ф.Ш. Нелинейные коэффициент поглощения и показатель преломления в GaSe при лазерном возбуждении. // BDU xəbərləri. 2019, №4, с. 121-133. **2.6. 31**
87. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Джафаров М.А., Салманова А.А., Джафарли Р.С.. Вестник Бакинского государственного университета, **2**, 126 (2016). **4.6.9**
88. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Салманова А.А., Алиева А.М., Ибаева Р.З. // ФТП. 2010. т.44. вып.3. с. 306-309. **2.10.8, 3.2.10, 5.11.5**
89. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. // Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев «Наукова Думка» 1981. С. 125. **2.10.6**
90. Левин М.Н., Семенов В.Н., Остапенко О.В. Письма в ЖТФ, **28** (10), 19 (2002). **4.6.1**
91. Литовченко П.Г., Устинов В.И. Определение параметров уровней прилипания в полупроводниках методом термостимулированной проводимости. Вильнюс, 1969, с. 153-172. **4.4.3**
92. Лысенко В.Г., Ревенко В. И. Спектр экситона в газе неравновесных носителей высокой плотности в кристаллах CdS. ФТТ 1978, т.20, вып. 7, с.2144-2147. **2.5. 13**

93. Мамедов Р.М. Люминесценция и фотопр-водимость в гетероструктурах GaS/GaSe при лазерном возбуждении. // BDU xəbərləri. 2022, №3, с. 125-133 **2.7.31**
94. Мамедов Р.М. Нелинейное поглощение в InSe под действием лазерного излучения. BDU xəbərləri. 2021, №3, с. 78-84. **InSe TN-2021 (1) 2.9.22**
95. Мамедов Р.М. Получение и свойства тонких пленок соединения тройных халькогенидов типа $A^I B^III C^VI$: Дис... канд. физ.-мат. наук, Баку. 2007. **6.6.3, 6.8.2**
96. Медведкин Г.А., Стольт Л., Веннерберг Л., // ФТП, 1999, т. 33, вып. 9, с. 1137–1140. **6.7.2**
97. Минжуурийн Цэрэнчимед. Электрооптические свойства монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, Баку, 1987. **4.3.3**
98. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. Изд. «Иностранная литература» 1961, 304 с. **2.8. 21**
99. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. Москва, Изд. Мир, 1976, 428 с. **2.6.3**
100. Панков Ж. // Оптические процессы в полупроводниках.: Москва. «Мир». 1973. 458 с. **2.10.9, 3.4.10, 2.9.20, 2.6. 1**
101. Петров В.И., Чукичев М.В., Исаков Д.В., Вилсон Дж., Полвард Н. Катодолюминесцентный анализ алмазных пленок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы. // Поверхность, в.3, с. 57 – 64, 2004. **4.3.2**
102. Пляцко С.В., Кладько В.П. // ФТП, 1997, т. 31, №10, стр. 1206-1210. **6.4.1**
103. Попова Т.Б., Бакалейников Л.А., Заморянская М.В., Флегонтова Е.Ю. Рентгеноспектральный микроанализ полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур на основе моделирования транспорта электронов методом Монте-Карло. ФТП, 2008, т.42, в. 6, с. 686-691. **3.4.1**
104. Попова Т.Б., Бакалейников Л.А., Флегонтова Е.Ю., Шахтин А.А., Заморянская М.В. Рентгеноспектральный микроанализ гетероструктур с наноразмерными слоями. ФТП, 20011, т.45, в. 2, с. 263-267. **3.4.2**

- 105.** Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках: Москва, Мир, 1986, 304 с. **1.12. 3, 4.2.16**
- 106.** Рывкин С. М., Салманов В.М., И.Д. Ярошецкий. // ФТТ, 1968, т. 10, с. 1022-1025. **6.4.17**
- 107.** Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках, М.: Физ.мат. 1963, 496 с. **6.2.4, 4.6.13, 2.9.19, 3.2.11, 2.2. 12, 2.10.10**
- 108.** Салманов В.М., Агасиев А.А., Зейналлы А.Х., Собеих М.А., Тагиров В.И. Получение и исследования люминесценции пленок InSe под действием лазерного излучения. Изв. ВУЗ СССР, 1978, 1, 126-130. **2.9.5**
- 109.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Гасанова Л.Г., Магомедов А.З., Мамедов Р.М., Халилова А.Ф. Примесная фотопроводимость монокристаллов $CuIn_5S_8$, / «Optonanoelektronika və kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası» Beynəlxalq konfransın materialları. BDU, Bakı. 2015, s. 91-92. **4.1.4**
- 110.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Магомедов А.З., Байрамова А.А. Особенности фотолюминесценции и наносекундная релаксация фототока в кристаллах $CuIn_5S_8$ при высоком уровне оптического возбуждения. // Оптика и спектроскопия, 2020, т. 128, вып. 12, с. 1849-1853. **4.2.17**
- 111.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Дашдамирова Н.Д. Поглощение ИК – света свободными носителями, созданными лазерным излучением в кристаллах InSe. АМЕА xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2020, № 2, с. 163-167. **2.2. 13**
- 112.** Салманов В.М., Дворников Д.П., Ярошецкий И.Д. Наблюдение резонансного излучения в области сплошного спектра полупроводников. Письма в ЖЭТФ, 1974, 20, 17-21. **2.9.4**
- 113.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Алиев И.М., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Ахмедова Ф.Ш. Особенности фотопроводимости GaSe при высоких уровнях возбуждения. // АМЕА-nın xəbərləri, fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2017, № 5, с. 31-35. **2.1. 9**

- 114.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Джафаров М.А., Мамедов Р.М., Мамедова Т.А. Особенности фотопроводимости и фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $CdS_{1-x}Zn_xS$ при лазерном возбуждении. Оптика и спектроскопия 2022, т.130, вып.10, с. 1567-1570. **4.6.17**
- 115.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Кязым-заде А.Г., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Дашдамирова Н.Д. Влияние электрического поля и лазерного возбуждения на спектры поглощения и люминесценции тонких пленок GaSe и InSe. // АМЕА-нын хәбәрләри, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2019, №2, s. 160-166 **5.10.8**
- 116.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Ахмедова Ф.Ш., Алиева А.М. Фотолюминесценция гетероструктур GaS-GaSe при двух- и трехфотонном возбуждении лазерным излучением. // Известия ВУЗ-ов, Физика, Томск, 2022, т. 65, №9, с. 54-59. **3.4.11**
- 117.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М.. Оптические квантовые генераторы. «Ляман Няшрийят Полиграфия», Баку, 2018, 204 с. **6.2.1**
- 118.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Салманова А.А., Мамедов Р.М., Ахмедова Ф.Ш. Лазерная абляция тонких пленок моноселенида индия. / Tətbiqi fizika və energetikanın aktual məsələləri Beynəlxalq Elmi Konfransın materalları. 24-25 may, Sumqayıt, 2018, s. 198-199. **6.2.5**
- 119.** Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Салманова А.А., Мамедов Р.М., Исмаилов Р.М., Динчер А.Х., Алиева Х.И. Структурный анализ наночастиц GaSe, полученных методом химического осаждения. / Energetikanın müasir elmi-texniki və tətbiqi problemləri, Beyn. Elmi Konf. mat. SDU, 2015, p. 188-191. **5.9.4**
- 120.** Салманов В.М., Кязымзаде А.Г., Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Заак Хосин, Деббаш Джамал. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях возбуждения. // ДАН Аз. ССР, № 9, с. 181 – 186, 1989. **4.3.4**

121. Салманов В.М., Мамедбейли И.А., Гусейнов Э.К., Агаева А.А. Ослабитель лазерного излучения, управляемый электрическим полем. Приборы и Техника Эксперимента, 1996, № 6, с.130-131. **2.5. 4**
122. Салманов В.М., Мамедов Р.М., Алиева А.М. Экспериментальное наблюдение процессов двухквантового и трехквантового поглощения в сульфиде галлия. Műasir təbiət elmlərinin aktual problemləri. Beynəlxalq Elmi konfrans, GDU. 06-07 may, 2022, s. 7-10. **3.3.5**
123. Сафаралиев Г.К., Эмиров Ю.Н., Курбатов М.К., Биланов Б.А. // ФТП, 2000, т. 34, №8, стр. 929-931. **6.4.9**
124. Сидоренко Т.С., Смертенко П.С., Чернова А.С. Исследование электрофизических свойств пленок сульфида индия и слоистых структур на основе кремния. УФЖ, т. 25, 1980, с. 106-110. **5.4.3**
125. Слободчиков С.В., Салихов Х.М., Русау Е.В., Малинин Ю.Г. // ФТП, 2001, т. 35, вып. 9, с. 479 – 481. **6.7.7**
126. Тагиров В.И., Гасанова Л.Г., Магомедов А.З. Электрические свойства нового тройного полупроводникового соединения $Cu_3In_5S_9$. Неравновесные процессы в твердотельных и газовых плазмах. Баку, 1983, с. 95-97. **4.1.3**
127. Тагиров В.И., Гасанова Л.Г., Мамедов А.З. // ФТП. 1983. М.17. С. 1521. **2.10.2**
128. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Фотопроводимость соединения $Cu_3Ga_5Se_9$. // В кн.: Неравновесные процессы в сложных полупроводниках, АзГУ, Баку, 1987, с. 3-5. **1.6. 1**
129. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Хан Мен Ук. Фотопроводимость в монокристаллах $Cu_3Ga_5S_9$. // ФТП, 1984, вып., 18, № 9, с. 117-119. **1.5. 3, 1.13. 3**
130. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. – Новый класс тройных полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Баку, 2001, с.300. **1.10. 2, 6.8.1, 4.1.1**

- 131.** Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. О механизме рассеяния носителей тока в $Ag_3In_5Se_9$ // ФТП, 17, 3, с. 145-146, 1983. **1.10. 1**
- 132.** Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Электрические свойства нового полупроводникового соединения $Cu_3In_5Se_9$. // В кн.: Неравновесные процессы в сложных полупроводниках. Баку. АЗГУ, 1987, с.82-94. **1.7. 2**
- 133.** Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М.. Фундаментальные характеристики новых полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. ФТП, 1980, т. 17, вып. 7, с. 1401-1405. **3.2.8**
- 134.** Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Джафаров М.Б., Алиев Б.З., Чукичев М.В. Генерация и рекомбинация неравновесных носителей в $Ag In_5S_8$. // Деп. В АЗНИИНТИ №1144-Аз.89, 1989, с. 5-9. **1.5. 4**
- 135.** Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Заак Хосин, Деббаш Джамель, Талыбова Д.А. Фотолюминесценция и фотопроводимость в монокристалла $Cu_3 In_5Se_9$. // ВИНТИ «Депонированные научные работы», 1990, №9, с. 141-145. **1.7. 3, 1.13. 4**
- 136.** Тагиров В.И., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотопроводимость монокристаллов $Cu_3 Ca_5Se_9$. // Деп. В АЗНИИНТИ №1472-Аз. 90, 1990, с.8-15. **1.9. 2**
- 137.** Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 2007. **6.1.3**
- 138.** Тарасов Л.В. Введение в квантовую оптику. Изд. Высшая школа, Москва, 2007, 304 с. **3.1.3**
- 139.** Тюрин А.В., Гавричев К.С., Зломанов В.П. // Неорган. материалы, 2007, Т. 43, № 9, с. 1031 – 1035. **6.4.18**
- 140.** Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977,- 306 с. **5.6.7**
- 141.** Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы // М.: Энергоатомиздат, 1987, с.280. **6.6.1, 6.7.6**

142. Филиппов В.В., Заворотный А.А., Тигров В.П. Измерение компонент тензора удельной электропроводности анизотропных полупроводниковых пластин модифицированным методом Ван-дер Пау. // Известия Высших Учебных заведений, т. 62, № 1, 2019, 92-99. **1.2. 1**
143. Харрисон У.А. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с. **6.7.3**
144. Шаихов Д.А. Влияние условий осаждения на рост и свойства эпитаксиальных пленок окиси цинка: дис...канд. физ.-мат. наук, Махачкала, 1984, с. 165. **6.6.4**
145. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Москва, Энергоатомиздат, 1985, 391 с. **2.6. 2**
146. Шик А.Ю. Диффузия неравновесных носителей в неоднородных полупроводниках. ФТП. т.13 (1979) 1827-1829. **2.1. 8**
147. Шлимак И.С. // ФТТ, 1999, том 41, вып. 5, с. 794-798. **6.1.1**
148. A.G. Kyazym-zade, A.H. Huseynov, L.H. Hasanova. Luminescent properties of $A^1_3B^3_5C^6_9$ type compounds. / Conference Proceeding of 6th International Conf.on Technical and Physical Problems of Power Engineering (ICTPE), 14-16 september> Tabriz, Iran. 2010, p. 362-365. **2.12.5**
149. A.G. Kyazym-zade, A.H. Huseynov, L.H. Hasanova. Luminescent properties of $A^1_3B^3_5C^6_9$ type compounds. / Conference Proceeding of 6th International Conf.on Technical and Physical Problems of Power Engineering (ICTPE), 14-16 september> Tabriz, Iran. 2010, p. 362-365. **2.12.5**
150. Abdullaev G.B., Allakhverdiev K.R., Gulevski L.A., Prokhorov A.P., Salaev E.Yu., Saveliev A.D. and Smirnov V.V. Quantum Electronics 2 (1975) 1228. **2.6.7**
151. Abdullaev G.B., Godzhaev I.O., Kakhramanov N.B. and Suleimanov R.A. Fiz. Tverd. Tela 34 (1992) 75. **2.6.20**
152. Abdullaev G.B., Gulevski L.A., Prokhorov A.P., Saveliev A.D., Salaev E.Yu. and Smirnov V.V. JETP Lett. 16 (1972) 130. **2.6.5**

- 153.** Abdullaev G.B., Mirzoev B.R., Rivkin S.M., Salmanov V.M. and Yarochetski I.D. *Sov. Phys. Semicond.* 4 (1970) 1393. **2.6.10**
- 154.** Abdullaeva S.G., Belenkii G.L., Nani R.Ch., Salaev E.Yu., Suleimanov R.A. Low-energy electron – loss spectroscopy of GaSe and InSe. *Sov. Phys. Semicon.* 1975, v.9, p.161-165. **2.5. 9**
- 155.** Abdullaeva S.G., Gadjiyev V.A., Kerimova T.G., Salaev E.Yu. *Nuovo Cimento B38* (1977), 459-465. **2.6.28**
- 156.** Abdullayev Q.B., Mirzoyev B.R., Salmanov V.M., Rivkin S.M., Yaroshetsky I.D. *FTP.* 1970, т. 4, с.1393-1396. **5.BB.17**
- 157.** Abdullayev Q.B., Salmanov V.M., Agayeva A.A., Yaroshetsky I.D. *FTP*, 1973, 7, 1229, p. 1143-1147. **5.BB.16**
- 158.** Adair R., Chase L.L., Payne S.A. *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987) 875. **2.6.23**
- 159.** Afzaal M., Brien P. J. *Mater. Chem.* 16, 1597, 2006. **2.8. 11**
- 160.** Agazade L. Nano-structure solar cells on the base of p-Si/Cd_{1-x}Zn_xO thin film heterojunctions. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2018;20(9-10):468-473. **5.7.11**
- 161.** Airo M. et al. // *RSC Adv.*, 2016, v. 6, 40777; DOI: 10.1039/c6ra00262e. **6.5.12**
- 162.** Akhundov G.A., Agaeva A.A., Salmanov V.M., Scharonov Yu.P. and Yarochetski I.D. *Sov. Phys. Semicond.* 7 (1973) 1229. **2.6.6**
- 163.** Akhundov G.A., Ermolovich J.B., Kaziev F.N., Sheinkman M.K. Photoluminescence ($\lambda_m = 1.1\mu\text{m}$) in InSe single crystals and interrelation to photoconductivity. *Phys. Stat. Sol.* 1969, v. 35, p. 1065-1070. **2.7.28**
- 164.** Akhundov G.A., Gasanova N.A., Nazametdinova M.A. Optical absorption, reflection and dispersion of GaS and GaSe layer crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v.15, p. k109- k102. **2.7.29**
- 165.** Al-Douri Y., Reshak A.H. Analytical investigations of CdS nanostructures for optoelectronic applications. // *Optik.* 126 (2015) 5109–5114. **4.6.5**
- 166.** Alekperov O.Z., Godjaev M.O., Zarbaliev M.Z., Suleimanov R.A. *Solid State Commun.* 77, 65 (1991). **5.11.8**

- 167.** An W., Wu F., Jiang H., Tian G.S., Li X.Z. *Journal of Chemical Physics* 141, 084701 (2014), pp. 084701:1-8. **5.6.4**
- 168.** Ando T. // *Rev. Mod. Phys.* 1982, 54, p. 437–672. **6.5.3**
- 169.** Andrivashik N.V., Sakhnovskii M.J., Timofeev V.B., Yakimova A.S. Optical transitions in the spectra if the fundamental absorption and reflection of InSe single crystals. *Phys. Stat. Sol.* 28 (1968) 277-284. **2.2. 11**
- 170.** Aono T., Kase K., Kinoshita A. Near-blue photoluminescence of Zn-doped GaS single crystals. *Journal of Applied Physics* 1993, v.74, p.2818. <https://doi.org/10.1063/1.354632>. **5.6.5, 5.6.13**
- 171.** Aqeklyan V.T., Solomonov Y.F., Stepanov Y.A., Subashiyev V.K. *FTP*, 1976, v. 10, p. 1776-1780. **5.3.2**
- 172.** Asnin V.M., Rogachev A.A. Mott transition in the system of excitons in germanium. *FTT.* 20, 1967. 755. **4.5.15**
- 173.** Atakishiev S., Akhundov G.A. Band structure and optical properties of graphite and the layer compounds GaS and GaSe. *Phys. Stat. Sol.*, 1969, v. 32, p. k39-k43. **1.1. 7**
- 174.** Auerhammer J.M., Eliel E.R. Frequency doubling of mid-infrared radiation in gallium selenide, *Opt. Lett.*, **21** № 11 (1996) 773-778. **5.10.5, 2.8. 15**
- 175.** Aytunç A., Kundakçı M., Astam A., Yıldırım M. Annealing and light effect on optical and electrical properties of evaporated indium selenide thin films. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 40, Issue 8, 2008, Pages 2709-2713. **1.1. 6**
- 176.** Balakrishnan N., Kudrynskyi Z.R., Smith E.F., Fay M.W., Makarovskiy O., Kovalyuk Z.D., Eaves L., Beton P.H. and Patane A. Engineering p–n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation // IOP Publishing Ltd *2D Materials*, 2017, v. 4, 2, 025043 (pages 10). **2.7.24, 6.5.1, 2.8. 20, 2.9.15**
- 177.** Baltramieyunas R., Narkevicius V., Skaistys E., Vaitkus J. and Viscakas J. *Nuovo Cimento*, B38 (1977) 603. **2.6. 11**
- 178.** Bamiduro O., Chennamadhava G., Mundle R., Konda R., Robinson B., Bahoura M., Pradhan A.K. Synthesis and characterization of one-step electrodeposited

CuIn(1-x)GaxSe₂ /Mo/glass films at atmospheric conditions. Solar Energy. 2011; 85(3):545-552. **5.7.2**

- 179.** Bandurin D.A., Tyurnina A.V., Yu G.L., Mishchenko A., Zolyomi V., Morozov S.V., Kumar R.K., Gorbachev R.V., Kudrynskyi Z.R., Pezzini S., Kovalyuk Z.D., Zeitler U., Novoselov K.S., Patane A., Eaves L., Grigorieva I.V., Falko V.I., Geim A.K., Cao Y. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. // Nature Nanotechnology, v. 12, p. 223–227 (2017) doi: 10.1038/nnano.2016.242. **2.9.16, 2.3. 7**
- 180.** Bauer D. Theory of intense laser-matter interaction. Max-Planck – Institut für Kernphysik, Heidelberg, Germany. 2006, 106 pp. **6.9.1**
- 181.** Baxtinov A.P., Kovalyuk Z.D., Sidorov O.N. et al. FTP. 2007, p.1498-1503. **5.BB.6**
- 182.** Beardsley R., Akimov A.V., Greener J.D.G. et al. // Scientific Reports. 2016, v. 6, p.26970. **6.5.7**
- 183.** Benoit C., Debever J.M., Salvan F. Radiative recombination in highly excited CdS. Phys. Rev. 1969, v. 177, № 2, p. 567-580. **2.5. 12**
- 184.** Beregulin E.B., Valov P.M., Ribakova T.B., Salmanov V.M. and Yarochetski I.D. Sov. Phys. Semicond. 9 (1975) 2288. **2.6.8**
- 185.** Bertolotti M. // Cohesive Properties of Semiconductors under laser irradiation. 1983, p.1-33. **6.4.6**
- 186.** Besson J.M., Toullec R. Le., Piccioli N. Band-gap excitons in gallium selenide. Phys. Rev. Lett., 1977, v.39, p. 671-675. **2.7.30**
- 187.** Bidadi H., Kalafi M., Tajalli H., Salmanov V.M. Exciton absorption in InSe crystals at picosecond excitation. Indian journal of physics, 1994, 68A, 539-545. **2.9.8**
- 188.** Bidadi Sh., Kalafi M., Tadjalli Sh., Salmanov V.M. Nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge // Optical Materials, 1996, 6, p.117-121 (Amsterdam-Netherlands). **5.BB.20, 5.1.20**
- 189.** Bobrysheva A.I., Golubev G.P., Dobinda I.I., Zhukov E.A., Luchinskii D.G. and Shekun Yu.G. Phys. Status Solidi (a) 117 (1990) 587. **2.6.19**

- 190.** Bodnar I.V., Kudritskaya E.A., Polushina I.K., Rud V.Yu., Rud Yu.V. // Physical properties of $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ single crystals and related surface-barrier structures. *Semiconductors*, 1998, 32(9), 933-936. doi:10.1134/1.1187539. **2.11.8**
- 191.** Bodnar I.V., Shatalova V.V. // *Semiconductors*, 2012, v. 46, No. 9, pp. 1122–1125. **4.2.5**
- 192.** Bourdon A. Characteristics reseau in GaSe // *J. Phys. Suppl.* 1974. V. 35. P. 217–222. **5.1.21, 2.8. 22**
- 193.** Bourdon A., Chevy A., Besson J.M. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics. *Proceed. Of the 14th Int. Conf. of Phys. Of Semicond., Edinburgh (I. O.P. Conf. Ser.43), (1978)* 1371. **5.10.3**
- 194.** Braunstein R., Ockman N. Optical doubl-photonapsorption in CdS. *Phys. Rev.A*, 134,499, 1964. 3.2.1
- 195.** Brotons-Gisbert M., Andres-Penares D., Suh J. et al. // *Nano Letters*, 2016, 16(5), DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00689. **6.5.8**
- 196.** Camara M.O.D., Mauger A., Devos I. *Phys. Rev. B* 65, 125206 (2002). **2.8. 9**
- 197.** Canny R. *Sol.Stat. Phys.* 1977, 10, 1211-1215. **2.8. 23**
- 198.** Capozzi V. *Phys. Rev. B* 23, 836 (1981). **2.8. 10**
- 199.** Catalano I.M., Cingolani A., Ferrara M. and Minafra A. *Phys. Status Solidi (b)*, 68 (1975) 346. **2.6.17**
- 200.** Chaoyu Song, Fengren Fan, Ningning Xuan, Shenyang Huang, Guowei Zhang, Chong Wang, Zhengzong Sun, Hua Wu, Hugen Yan. *L ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (4), (2018), 3994. **2.3. 8**
- 201.** Chen X.B., Kelley D.F. Photophysics of GaSe/InSe nanoparticle heterojunctions. *J. Phys. Chem.* 2006, v. 110, p.25259-25265. **2.5. 6, 5.1.4, 5.9.1, 5.Bb.4, 2.2. 4, 2.7.18, 6.3.8**
- 202.** Chikan V., Kelley D.F. Carrier Relaxation Dynamics in GaSe Nanoparticles. *Nano Letters*, **2** (2002) 1015-1021. **2.7.11, 6.3.3, 6.3.2, 2.7.10**
- 203.** Chikan V., Kelley D.F. Synthesis of highly luminescent GaSe nanoparticle. *Nano Letters*. 2002, v.2, p,141-153. **2.5. 7, 2.7.9, 6.3.1**

- 204.** Cingolani A. Sol. Stat. Commun., .35, 1007, (1985). **2.4. 6**
- 205.** Cote M., Cohen M.L., Chadi D.L. Phys. Rev. 1998 B. v.58, p.4277-4285.
5.BB.2, 5.1.2
- 206.** Danil W. Boukhvalov, Bekir Gürbulak, Songül Duman, Lin Wang, Antonio Politano, Lorenzo S. Caputi, Gennaro Chiarello, Anna Cupolillo. Nanomaterials. 7, (2017), 372; doi:10.3390/nano7110372. **2.3. 6**
- 207.** De Blasi C., Manno D., Micocci G., Tepore A. J. Appl. Phys. 1989, v.65, p.1164-1171. **5.BB.1, 5.1.1**
- 208.** Del Pozo-Zamudio O., Schwarz S., Klein J., Schoeld R.C., Chekhovich E.A., Ceylan O., Margapoti E., Dmitriev A.I., Lashkarev G.V., Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Finley J.J., Tartakovskii A.I. Photoluminescence and Raman investigation of stability of InSe and GaSe thin films. // Condensed Matter, Mesoscale and Nanoscale Physics.v1, 2015, arXiv:1506.05619v1. **2.8. 19**
- 209.** Del Pozo-Zamudio O., Schwarz S., Sich M., Akimov I.A., Bayer M., Schoeld R.C., Chekhovich E.A., Robinson B.J., Kay N.D., Kolosov O.V., Dmitriev A.I., Lashkarev G.V., Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Tartakovskii A.I., Optical properties of two-dimensional gallium chalcogenide films. D Materials, 2 (3), 035010 (2015). **2.8. 6**
- 210.** Delice S., Bulur E., Gasanly N.M. Journal Philosophical Magazine, Volume 95, 2015 - Issue 9, Pages 998-1006. **5.6.11**
- 211.** Delice S., Isik M., Gasanly N.M. Trap distribution in AgIn₅S₈ single crystals: Thermoluminescence study // Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 114, March 2018, Pages 53-57 **1.4. 1**
- 212.** Demir H.V., Sedat N., Evren M. et al. Tuning shades of white light with multi-color quantumdot-quantum-well emitters based on onion-like CdSe-ZnS heteronanocrystals. Nanotechnology. 19(33), 2008. 335203. **4.5.2**
- 213.** Denis A. Bandurin, Anastasia V. Tyurnina, Geliang L. Yu, Artem Mishchenko, Viktor Zólyomi, Sergey V. Morozov, Roshan Krishna Kumar, Roman V. Gorbachev, Zakhar R. Kudrynskyi, Sergio Pezzini, Zakhar D. Kovalyuk, Uli Zeitler, Konstantin S. Novoselov, Amalia Patanè, Laurence Eaves, Irina V. Grigorieva,

Vladimir I. Fal'ko, Andre K. Geim & Yang Cao. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. Nature Nanotechnology. v. 12, p. 223–227 (2017) doi: 10.1038/nnano.2016.242. **2.7.26,**

6.4.15

214. Depeursinge Y. Edge absorption in GaSe. *Nuovo Cimento B64* (1981) 111-116.

2.1. 6

215. Di Giulio M., Micocci G., Siciliano P., Tepore A. *J. Appl. Phys.* 1987, v. 62, p. 4231-4238. **5.BB.10, 5.1.10**

216. Ding Y.J., Shi W. Tunable, monochromatic and high-power terahertz sources and their applications. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 2003, v.12, №4, p.557-587. **2.5. 3**

217. Dneprovskii V.S., Furtichev A.I., Klimov V.I., Nazvanova E.V., Okorokov D.K. and Vandishev U.V. *Phys. Status Solidi (b)* 146 (1988) 341. **2.6.14**

218. Do D.T., Mahanti S.D., Lai C.W. *www. Nature, com scientific reports* 2015, pp. 1-9. **5.8.3**

219. Drapak S.I., Kovalyuk Z.D. *FTP.* 2007, v. 41, p. 312-317. **5.BB.7**

220. Dvornikov D.P., Salmanov V.M., Yaroshetsky I.D. *Pis. v JTF,* 1974, т.20, с. 17-23. **5.3.1**

221. Estevez J., Duran L., Hernandez E., Castro J., Melendez L., Fermin J.R., Rincon C.A.D. // *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia.* 2009, v. 32, № 1, p. 92 - 108. **4.2.13**

222. Evenor M., Gottesfeld S., Harzion Z., Huppert D., Feldberg S.W. Time-resolved photoluminescence in the picosecond time domain from CdS crystals immersed in electrolytes. *J. Phys. Chem.* 88(25), 1984. 6213. **4.5.13**

223. Finkman E., Rizzo A. *Solid State Communications.* Volume 15, Issues 11–12, 15 December 1974, Pages 1841-1845. **5.6.2**

224. Fivaz R., Mooser E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. *Phys. Rev.,* 1967, v. 163, № 3, p.743-747. **1.1. 8**

225. Forney J.J., Maschke K., Mooser E. Influence of stacking disorder on Wannier excitons in layered semiconductors. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* v.10 (1977) 1887 - 1893. **2.1. 2**

226. Frova A., Schmid Ph., Grisel A. and Levy F. Solid. Stat. Commun. 23 (1977) 45. **2.6.12**
227. Gammassel J., Merle P., Mathieu H. Phys. Rev.B, 17, 4718,(1978). **2.4. 5**
228. Gannouni M., Assaker I.B., Chtourou R. // Photoelectrochemical cell based on n-CuIn₅S₈ film as photoanodes for photocatalytic water splitting. International Journal of Hydrogen Energy, 22 June 2015, v. 40, Issue 23, Pages 7252-7259. **2.11.3**
229. Gasanly N.M. // Combined low-temperature photoluminescence and thermally stimulated current studies in Cu₃In₅S₉ layered single crystals. J. Optik, 2016, v. 127, Issue 12, 5148-5151. **2.11.6, 2.10.4**
230. Gasanly N.M. // PRAMANA-Indian Academy of Sciences. Journal of physics, 2015, 8 pages. **4.2.9**
231. Gasanly N.M., El-Hakim S.A., Gasanova L.G., Magomedov A.Z. Lattice Vibrations in CuIn₅S₈ Crystals. Phys. Stat. Sol.(b), 1990, 158, K1-K4. **2.12.4**
232. Gasanly N.M., Guseynov A.G., Aslanov E.A., Aslanov E.A. El-Homid S.A. Infrared reflection spectra of $Cu_3B_5^{III}C_9^{VI}$ single crystals. Phys. Stat. Sol.(b), 1990, 158, K58-K61. **6.9.3, 3.2.9**
233. Gasanly N.M., Serpenguzel A., Aydinli A., Gurlu O. and Yilmaz I. // J. Appl. Phys. 1999, v. 85, № 6, p. 3198 – 3199. **1.11. 2**
234. Gasanly N.M., Serpenguzel A., Aydinly A. Donor-acceptor pair recombination in $AgIn_5S_8$ single crystals. Phys. 1999, 85, 3198. **4.4.1**
235. Gillan E.G., Barron A.R. Chem. Mater. 1997, v. 9, p. 3037-3042. **5.Bb.12, 5.1.12**
236. Giulioab D.M., Manno D., Rella R., Siciliano P., Tepore A. Effects of thermal annealing on optical absorption of amorphous indium selenide thin films. Solar Energy Materials, Volume 15, Issue 3, 1987, Pages 209-218. **1.1. 5**
237. Glatt I., Kafri O. Opt. Laser Eng. 8 (1988) 277. **2.6.26**
238. Gnatenko Yu.P., Zhirko Yu.I. // Phys. Stat. Sol. (b), 1987, 142, 595, p. 595-604. **6.5.14**

- 239.** Golubev G.P., Dneprovskii B.S., Kovalyuk Z.D. and Stadnik V.A. Fiz. Tverd. Tela 27 (1985) 432. **2.6.9**
- 240.** Gromovoy Yu.S., Plyatsko S.V., Sizov F.F., Korovina L.A. // J.Phys: Condens. Matter. 1990, v.2, №10, p.391-397. **6.4.4**
- 241.** Guedeza E., Mogollonb L., Marcanao G., Wasima S.M., Sanchez Pereza G., Rincona C. // Structural characterization and optical absorption spectrum of $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ ordered defect semiconducting compound. Materials Letters. 2017, 186, 155–157. **2.11.7**
- 242.** Guler I., Isik M., Ahmedova F., Guseinovm A., Gasanly N. Characteristic features of thermoluminescence in neodymium doped gallium sulfide. Wiley luminescence. B, 2018, т.15, p.1-5. p.1-5. <https://doi.org/10.1002/bio.3473>. **3.4.4, 3.3.1**
- 243.** Gulina L.B., Tolstoy V.P. Thin Solid Films, 2003, 440, 74. **1.3. 2**
- 244.** Guseinov A.G., Kyazym-zade A.G., Salmanov V.M., Mamedov R.M., Salmanova A.A., Gasanova L.G., Mahammadov A.Z. Optics and Spectroscopy. 2016. v. 121, № 6, 897-900. **2.11.10**
- 245.** Guseynov A.G., Mamedov R.M. Photoelectric properties of single crystals $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$. // Semiconductors Physics. Quantum electronics and optoelectronics. 2006, v. 9, № 3, p. 25-28. **3.2.13, 1.5. 5, 1.10. 4**
- 246.** Guseynov A.G., Salmanov V.M., Mamedov R.M., Salmanova A.A., Ahmadova F.Sh., Dashdamirova N.D. The emergence of drift capacity in 2D InSe grystals. // Jornal of Low Dimensional Systms, BSU. 2019, v.3 (1), p. 9-14. **2.3. 13, 4.2.15**
- 247.** Guseynov E.K., Salmanov V.M., Agaeva A.A., Samedov S. Electric-fieldcontrolled attenuator for near IR laser radiation. Intern // J. Infrared and Millimeter Waves. 1999. V. 71. C. 20. **5.1.19, 5.BB.19**
- 248.** Haeuseler, H., Elitok, E., Memo, A., & Arzani, R. // Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2001, v. 627(6), p. 1204–1208. **4.2.12**
- 249.** Hara K., Shinorawa T., Yoshino J., Kukimoto H. // J. Cryst. Growth., 1989, v.93, №1-4, p.771-775. **6.7.5**

- 250.** Hegedus S., Ryan D., Dobson K., McCandless B., Desai D. Materials Research Society, **763**, B9.5 (2003). DOI: 10.1557/PROC-763-B9.5. **4.6.11**
- 251.** Hoa C.H., Lin S.L. Optical properties of the interband transitions of layered gallium sulfide. Journal of Applied Physics, v.100, Issue 8, 083508 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2358192>. **5.6.6, 5.6.14**
- 252.** Hong S.P., Park H.K., Oh L.H., Yang H. and Do J.R. // J. Mater. Chem. 2012, 22, p. 18939 – 18949. **1.11. 1**
- 253.** Hsu Y.J., Lu S.Y., Lin Y.F. Advanced Functional Materials, **15** (8), 1350 (2005). **4.6.7**
- 254.** Hu P., Wen Z., Wang L., Tan P., Xiao K. ACS Nano. 6, 5988 (2012). **2.8. 16**
- 255.** Huseinov A.G., Salmanov V.M., Hasanova L.G., Mamedov R.M. The effect of laser annealing on the dynamics of defects in the crystal lattice of the $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ single crystal. // International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS. 2014, v. 14, № 01, p. 15-18. **6.9.4**
- 256.** Huseynov A.H., Salmanov V.M., Hasanova L.H., Mahammadov A.Z., Mamedov R.M. Electrical and photoelectrical properties of defective semiconductor CuIn_5S_8 . Cambridge Journal of Education and Science, № 2. (14), v. VI, 2015, p. 510-521. **4.1.2**
- 257.** Iordanidou K., Houssa M., Kioseoglou J. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 20181126656-6665. **6.5.4**
- 258.** Isik G.M., Ahmedova F., Guseinov A., Gasanly N. J. Luminescence, 2018, p. 1-5. Doi: 10.1002/bio.3473. **5.6.12**
- 259.** Isik M., Gasanly N. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2016, v. 91, p. 13–17. **4.2.14**
- 260.** Isik M., Nasser H., Ahmedova F., Guseinov A., Gasanly N.M. // Optical properties of $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ single crystals by spectroscopic ellipsometry. Optik, 2018, v. 171, 77-82. **2.11.12**
- 261.** Ito S., Ryo T. // Advances in Materials Science and Engineering. 2012, Article ID 136092, 6 pages. **4.2.6, P6. 2.10.3**

- 262.** J. Hossain, M. Julkarnain, K. S. Sharif, K. A. Khan. Journal of Scientific Research & Reports. 2014, 3(12), 1642. **2.3. 11**
- 263.** Jafarov M.A., Mekhtiev R.F., Mamedova S.A., Nasirov E.F. Investigation of growth features and electrophysical properties of telluride and cadmium sulfide films. BSU News, 3, 2011. 146. **4.5.5**
- 264.** Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jahangirova S.A., Mamedov R.M. Nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on porous-Si wafer. // Materials and applications 2019, 8(1), p.28-33. **5.7.14**
- 265.** Jimbo K., Kimura R., Kamimura T., Yamada S., Maw W.S., Araki H., Oishi K., Katagiri H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials. Thin Solid Films. 2007;515(15):5997-5999. **5.7.6**
- 266.** Jin-Ho P., Afzaal M., Helliwell M., Malik M.A., O'Brien P., Rafters J. Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from Mixed Alkyl/Dialkyl seleno phosphoryl amides. Chem. Mater., 2003, 15 (22), pp 4205–4210, DOI: 10.1021/cm0310420. **1.1. 3**
- 267.** Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card 29-628, Swarthmore, PA, 1987. **5.BB.11, 5.1.11**
- 268.** Kalafi M., Bidadi H., Bairamov A.I., Salmanov V.M. Indian J. Phys., **68A** (5), 503 (1994). **4.6.4**
- 269.** Kalafi M., Bidadi H., Tajalli H., Salmanov V.M. Nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge. Optical Materials, 1996, 6, 117-120. **2.9.18**
- 270.** Karaagac H., Parlak M., Karabulut O., Serincan U., Turar R., Anioglu B.G. Exciton-electron collision process in GaSe. Cryst. Res. Technol. v. 41 (2006) 1159-1167. **2.1. 7**
- 271.** Karabulut O., Parlak M., Yilmaz K., Gasanly N.M. Free excitons in GaSe. Cryst. Res. Technol. v. 40 (2005) 253- 257. **2.1. 5**
- 272.** Katagiri H., Jimbo K., Yamada S., Kamimura T., Maw W.S., Fukano T., Ito T., Motohiro T. Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film so-

lar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express*. 2008;1(4):041201. **5.7.5**

- 273.** Kazim-zade A.G., Salmanov V.M., Guseinov A.G., Ragimov S.S., Mamedov R.M., Qurbanov I.I, Jafarova V.N. Bandgap renormalization of the InSe by laser radiation. // *Azerbaijan Journal of Physics*, 2021, vol.XXVII, №I, p. 24-28. **2.4. 10**
- 274.** Kelley D.F. Nanoparticles of Layered Semiconductors in Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 10, *Semiconductor Photochemistry and Photo-physics*, K. S. Schanze and V. Ramamurthy, eds., Marcel Dekker, New York. 2003, 173 pp. КНИГА **2.7.12, 6.3.4**
- 275.** Khemiri N., Khalfallah B., Abdelkader D. and Kanzari M. // *Int. J. Thin Fil. Sci. Tec.* 2014, v. 3, No. 1, p. 7-12. **4.2.1**
- 276.** Kipperman A.H.M. Van der Leeden G.A. *Solid State Communications*. Volume 6, Issue 9, September 1968, Pages 657-662. **5.6.3**
- 277.** Kitamura S., Endo S., Irie T. // *J Phy.5 Chem Solids*. 1985, v. 46. No. 8. pp. 881-885. **4.2.7**
- 278.** Kristensen I.K. Decay of Photoluminescence in GaSe. *Physica status solidi (a)*, 62 (1980) K1 81. **4.5.11**
- 279.** Kubler C., Huber R., Tubel S., Leitenstorfer A. // *Ultrafast Phenomena XIV*. Springer Series in Chem. Phys., 79 (2005) 753–755. **5.10.7**
- 280.** Kudo A., Miseki Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2009, v. 38, p. 253-278. **4.2.3**
- 281.** Kulibekov A.M., Allakhverdiev K., Baykara T., Joosten S., Gunay E., Kaya A. A., Seilmeier A. and Salaev E. Y. “Anisotropy of Two Photon Absorption in Gallium Selenide at 1064 nm,” *Optics Communications*, Vol. 261, No. 1, 2006, pp. 60-64. **1.2. 2**
- 282.** Kulibekov A.M., Allakhverdiev K., Guseinova D.A., Salaev E.Yu., Baran O. Optical absorption in GaSe under high-density ultrashort laser pulses. // *Optics Communications*, 2004, 239, p. 193–198. **1.2. 3**
- 283.** Kull M., Coutaz J.L. *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (1990) 1463. **2.6.22, 2.4. 2**

- 284.** Kumagai, H., Minegishi, T., Moriya, Y., Kubota J., & Domen, K. // The Journal of Physical Chemistry C, 2014, v. 118(30), p. 16386–16392. **4.2.10**
- 285.** Kumar Y.K., Bhaskar P.U., Babu G.S., Raja V.S. Effect of copper salt and thio-urea concentrations on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis. *Physica Status Solidi (A)*. 2010;207(1):149-156. **5.7.13**
- 286.** Kurbatov L.N., Ovchinnikov I.M., Soroko-Novitsky N.V. Kinetics of gallium monoselenide cathodoluminescence. *FTP*. 14(4), 1980. 802. **4.5.10**
- 287.** Kushida T., Minami F., Oka Y., Nakazaki Y., Tanaka Y. Edge emission in GaSe and GaS. *Nuovo Cimento B*. 39, 1977. 650. **4.5.12**
- 288.** Kuznicki Z.T., Maschke K., Schmid Ph. Influence of stacking disorder on the photoconductivity of GaSe. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* v.12 (1979) 3749-3755. **2.1. 3**
- 289.** Kyazim-zade A.G., Salmanov V.M., Huseynov A.G., Jafarov M.A., Mamedov R.M., Rzayev R.M., Salmanova A.A., Dashdamirova N.D., Ahmadova F.Sh. Bandfilling effect in GaSe and InSe at high optical excitation levels. *Chalcogenide Letters*, 2019, v.16, №10, p.465-469. **2.8. 24**
- 290.** Kyazim-zade A.G., Salmanov V.M., Huseynov A.G., Mamedov R.M., Salmanova A.A., Dashdamirova N.D. Photovoltaic properties of $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{InSe} - \text{Pt}$ system. / Intern. Conf. Modern trends in physics 1, BSU, Dedicated to the 100-th anniversary of the Baku State University. 2019, 3 May, p. 16-19. **6.10.3**
- 291.** Kyazim-zade A.G., Salmanov V.M., Huseynov A.G., Salmanova A.A., Mamedov R.M., Ahmadova F.Sh. Nonlinear optical and quanta-dimensional effects in monoselenide of gallium and indium. // *Nanosystems: Physics chemistry*, 2017, 8(5), p.654-660 (44). **5.5.3, 2.7.25, 2.2. 8**
- 292.** Kyazim-zade A.G., Agayeva A.A., Salmanov V.M., Moxtari A.G. *Inorganic materials*, 2007, v.43, №12, p. 1419-1423. **5.BB. 18, 5.5.2**
- 293.** Kyazimzade A.H., Salmanov V.M., Agayeva A.A. *JTF*. 2007, v.77, p. 152-159. **5.BB.15**
- 294.** Kyazym-zade A.G., Huseynov A.H., Hasanova L.H., Mamedov R.M. Luminescent properties of $\text{A}^1_3\text{B}^3_5\text{C}^6_9$ type compounds. // *Conf. Proce. of 6th Inter. Conf.*

- on Tech. and Phys. Prob. of Pow. Eng. (ICTPE), Tabriz, Iran, 14-16 sep., 2010, pp. 362-365. **1.12. 4**
- 295.** Kyazym-zade A.G., Karabulur M., Dincher A.Kh., Salmanov V.M., Dzhafarov M.A., Guseinov A.M., Mamedov R.M. Nanotechnologies in Russia, 2015, Vol. 10, Nos. 9-10, pp. 794-801. **5.8.1**
- 296.** Kyazym-zade A.G., Salmanov V.M., Agaeva A.A. Particularities of photoconductivity of GaSe single crystals at high optical excitation levels // Вестник БГУ, серия физико-математических наук, 2002, № 2, с.25-32. **1,3. 1**
- 297.** Kyazym-zade A.G., Salmanov V.M., Huseynov A.H., Mamedov R.M., Salmanova A.A., Aliev I.M., Aliev H.I. The Study of Recombination Centers in GaSe Crystals by Laser Radiation. // Journal of Qafqaz University. Physics. 2015, v.3, p.34-40. **5.3.4**
- 298.** Kyazym-zade A.G., Salmanov V.M., Mursalov E.T., Agaeva A.A. Physical processes in energy converters on the base of InSe-GaSe_{1-x}S_x heterojunctions. Fizika, 1999, № 1, с.70-73. **2.5. 5**
- 299.** Kyazym-zade A.H., Salmanov V.M., Karabulur M., Dincher A., Huseynov A.H., Mamedov R.M., Dzhafarov M.A. Structure, optical and luminescent properties of GaSe and InSe nanoparticles International Journal of Current Research. USA, 2015, v.7, №7, p. 18321-18327. **2.9.11, 2.7.6**
- 300.** Lai CH, Chiang CY, Lin PC, Yang KY, Hua CC, Lee TC. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013, 5(9), p.3530-40. **6.1.5**
- 301.** Laskowski R. Egede N. Christensen ab initio calculations of excitons in AlN and Elliott's model. Phys. Rev., 2006, B 74, p. 075203. **1,3. 3**
- 302.** Late D.J., Liu B., Luo J., Yan A., Matte H.S.S.R., Grayson M., Rao C.N.R., Dravid V.P. Advanced Materials. 24, 3549 (2012). **2.8. 8**
- 303.** Le Comber P.G., Madan A., Spear W.E. J. Non-Cryst. Solids. 1972, v.11, p. 219-224. **5.BB.13, 5.1.13**
- 304.** Lee P.A. (Ed.), Optical and Electrical Properties of Layered Materials, Reidel, Dordrecht, 1976. **5.BB.9, 5.1.9**

- 305.** Lei S., Ge L., Najmaei S., George A. et al. // ACS Nano, 2014, 8 (2), p. 1263–1272; DIO: 10.1021/nn405036u. **6.5.11**
- 306.** Leontiev A.V., Zharkov D.K., Shmelev A.G., Lobkov V.S., Samartsev V.V. Ultrafast relaxation of photoexcited charge carriers in cadmium sulfide. Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Physical series. 83(1), 2019. 122. **4.5.4**
- 307.** Leveque G. Direct display of the valence-band dispersion in ultraviolet photoemission spectroscopy: Application to GaSe // Rev. Sci. Instrum. 1988. T. 59. № 6. — c. 859-861. **1,3.4**
- 308.** Li H., Wang X., Xu J., Zhang Q., Bando Y., Golberg D., Zhai T. Advanced Materials, **25** (22), 3017 (2013). **4.6.2**
- 309.** Li X., Du J., Xiong W., Xia C. Impurity states in InSe monolayers doped with group II and IV elements. Journal of Applied Physics, 2017, V. 122, Issue 18, 10.1063/1.4998326. **6.5.5**
- 310.** Lincot D., Guillemoles J.F., Taunier S., Guimard D., Sicx-Kurdi J., Chaumont A., Roussel O., Ramdani O., Hubert C., Fauvarque J.P., Bodereau N. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. Solar Energy. 2004 77(6): 725-737. **5.7.1**
- 311.** Lindroos S., Arnold A., Leskela M. Appl. Surf. Sci. 2000, 158, 75. **1,3. 5**
- 312.** Lindroos S., Leskela M. J. Inorg. Mater. 2000, 2, 197. **1,3. 6**
- 313.** Liu F., Shimotani H., Shang H., Kanagasekaran T., Zlyomi V., Drummond N., Falko V.I., Tanigaki K. High-Sensitivity Photodetectors Based on Multilayer GaTe Flakes. ACS Nano. 2014, 8, 1, 752–760. **2.8. 7**
- 314.** Liu L.H., Wu C.C. and Lee T.Ch. // J. Cryst. Growth. Des. 2007, 7(12), p. 2725 – 2732. **1.11. 5**
- 315.** Liu Q., Li X., Xiao Z., Zhou Y., Chen H., Khali A.I, Xiang T., Xu J., Chu W., Wu X., Yang J., Wang C., Xiong Y., Jin C., Ajayan P.M., Song L. Advanced Materials. 27(33), (2015), 4837. **2.3. 3**
- 316.** Lu X.Z., Rao R., Willman B., Lee S., Doukas A.G. and Alfano R.R. Phys. Rev. B 36 (1987) 1140. **2.6.18**

- 317.** Lühmann H., Quiroga-Gonzalez E., Kienle L., Duppel V., Neubüser G., Bensch W. // Exploring the Cu-In-S System under Solvothermal Conditions near the Composition CuIn_5S_8 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2019, 645(3), 198–206. **2.11.5**
- 318.** Luis Marques A., Pelaz L., Aboy M., Barbolla J. // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Rev. B*. 2004, v.216, p.57-61. **6.4.10**
- 319.** Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., and Heinz T.F. *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805 (2010). **2.8. 4**
- 320.** Makhova L.V., Konovalov I., Szargan R. *Phys. St. Sol.*, 2004, v. 201. p. 308 – 311. **1.11. 4**
- 321.** Maleki M., Ghamsari M.S., Mirdamadi Sh., Ghasemzadeh, R. A Facile Route for Preparation of CdS Nanoparticles. *Semicond. Phys. Quant. El. and Optoelectr.* 10, 2007. 30. **4.5.1**
- 322.** Mamedov H., Muradov M., Konya Z., Kukovecz A., Kordas K., Shah S.I., Mamedova V., Ahmedova K., Tagiyev E., Mamedov V. Fabrication and characterization of c-Si/porous-Si/CdS/ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ heterojunctions for applications in nanostructured solar cells. *Photonics Letters of Poland*. 2018;10(3):73-75. **5.7.10**
- 323.** Mamedov R.M. A New Way of Obtaining Ultrathin Films of Indium Selenide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020, v. 94, №6, p. 1272-1275. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060163> **2.11.11, 6.5.15**
- 324.** Mamedov R.M. Luminescence and photoconductivity of CdS upon multiphoton excitation. // *AJP, Fizika*. 2022, Vol.XXVIII, № 4, p. 103-110. **4.5.16**
- 325.** Manjon F.J., Errandonea D., Segura A. et al. // *Physical Review B*, 2001, v. 63, p. 125330-1-13. **6.5.13**
- 326.** Mao S.S. *Int. J. of Nanotechnology*. 2004, 1, p. 42-56. **5.5.1, 5.2.1, 5.11.3, 5.9.2**
- 327.** Marjeh R., Sabag E., Hayat A. *New J. Physics*, **18** (2), 023019, (2016). **4.6.10**
- 328.** Martin Ostoja-Starzewski. *International Journal of Engineering Science*, 2009, 47, Issues 7–8, 807. **2.3. 12**

- 329.** Maschke K., Schmid Ph. Influence of stacking disorder on the electronic properties of layered semiconductors. *Phys. Rev. B*, v.12 № 10 (1975) 4312-4315. **2.1. 1**
- 330.** Materials of XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Russia, Moscow, 2013, 207. pp. **6.9.2**
- 331.** Mauro Brotons-Gisbert, Daniel Andres-Penares, Joonki Suh, Francisco Jesus Hidalgo, Rafael Abargues, Pedro J. Rodriguez-Canto, Alfredo Nava Segura, Ana Cros, Gerard Tobias, Enric Canadell, Pablo Ordejón, Junqiao Wu, Juan P Martinez-Pastor, J. F. Sánchez-Royo. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS). 2016, 16(5), DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00689. **2.3. 10**
- 332.** Mercier A., Mooser E., Voitchovsky J.P., Balderesehi A. Exciton-exciton and exciton-carrier scattering in GaSe. *J. Lumin.*, 1976, v.12, p. 285-291. **2.7.27**
- 333.** Michel C., Cohen L.M. *Phys. Rev.B*. v.58, p. R4277, (1998). **5.11.4**
- 334.** Minder R., Ottaviani G., Canali C. Optical properties in GaSe. *J. Phys. Chem. Solids*, **37** (1976) 417-425. **5.10.2, 2.6.30**
- 335.** Mirzade F.Kh., Allakhverdiev K.R., Salayeva Z.Yu. *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2008. v. 8, p. 764-773. **5.BB.8, 5.1.8**
- 336.** Mogyorosi K., Kelley D.F. Superradiance in GaSe nanoparticle aggregates. *J.Phys.Chem*. 2007, v. 111, p.579-586. **2.5. 8**
- 337.** Moran M.J., She C.Y., Carman R.L. *IEEE J. Quantum Electronics* 11, 259. (1975). **2.4. 1, 2.6.21**
- 338.** Mudd G. W., Patane A., Kudrynskyi Z.R., Fay, M. Makarovskiy W.O., Eaves L., Kovalyuk Z.D., Zólyomi V., Falko V. *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014), 221909, <https://doi.org/10.1063/1.4903738> **2.3. 1, 2.8. 12**
- 339.** Mudd G.W., Svatek S.A., Hague L., Makarovskiy O., Kudrynskyi Z.R., Mellor C.J., Beton P.H., Eaves L., Novoselov K.S., Kovalyuk Z.D., Vdovin E.E., Marsden A.J., Wilson N.R., and Patan A. *Advanced Materials*, n/a (2015). **2.8. 1, 6.5.2**
- 340.** Mudd G.W., Svatek S.A., Ren T., Patane A., Makarovskiy O., Eaves L., Beton P.H., Kovalyuk Z.D., Lashkarev G.V., Kudrynskyi Z.R., Dmitriev A.I. Tuning

- the Bandgap of Exfoliated InSe Nanosheets by Quantum Confinement. *Adv. Mater.*, 25, p.5714–5718, 2013. **5.4.1, 2.8. 5**
- 341.** Muradov M.B., Eyvazova G.M., Yolchiev Y.M., Darvishov N.G. *Int. Conf. Technical and Physical Problems in Power Engineering*. Ankara, 2006. P. 665. **5.1.5, 5.BB.5**
- 342.** Myen F.T.K., Klyuev V.G., Chung N.T.K. Optical properties of cadmium sulfide nanocrystals obtained by the sol-gel method. *Condensed media and interphase boundaries*. 13(4) (2011) 515. **4.5.6**
- 343.** Nahory R.E., Shaklee K.L., Leheny R.F. and De Winter J.C. *Solid. Stat. Commun.* 9 (1971) 1107. **2.6.16**
- 344.** Nakamura Y., Iso Y., Isobe T. // Bandgap-Tuned CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots for a Luminescent Downshifting Layer in a Crystalline Silicon Solar Module. *ACS Applied Nano Materials* 2020, 3(4), 3417-3426. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00175>. **2.11.2**
- 345.** Nilanthy Balakrishnan, Zakhar R Kudrynskyi, Emily F Smith, Michael W Fay, Oleg Makarovsky, Zakhar D Kovalyuk, Laurence Eaves, Peter H Beton and Amalia Patane. Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation, *2D Mater.*, 4 (2017) 025043 **5.10.1, 2.3. 2, 6.4.14**
- 346.** Ohtake Y., Kushiyal K., Ichikawa M., Yamada A., Konagai M. Polycrystalline Cu(InGa)Se₂/CdS // Thin-Film Solar Cell with ZnSe Buffer Layers. August 14, 1995. **6.6.2**
- 347.** Ohyama M., Ito H., Takeuchi M. *J. J. Appl. Phys*, 2005, V. 44, Part 1, № 7A p. 1347. **5.6.1**
- 348.** Olguin D., Cantarero A., Ulrich C. and Syassen K. *Phys. Status Solidi B* 235, 456 (2003). **2.4. 8**
- 349.** Ortuno-Lopez M.B., Sotelo-Lerma M., Mendoza-Galvan A., Ramirez-Bon R. *Vacuum*, 76 (2-3), 181 (2004). **4.6.16**
- 350.** Ottoviani G., Canali C., Nava F., Schmid Ph., Mooser E., Minder R., Zschokke I. Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form. *Solid. Stat. Comm.*, 1974, v.14, p.933-936. **1.1. 9**

- 351.** Pan A. J. *Electrochem. Soc.* 1981, v.128, , №9, p/1953—1958. **6.10.1**
- 352.** Pankove J.I. *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, New Jersey, 1971, p. 34. **5.BB.14, 5.1.14**
- 353.** Pathan H.M., S.S. Kulkarni, R.S. Mane, C.D. Lokhande. Preparation and characterization of indium selenide thin films from a chemical route. *Materials Chemistry and Physics*, volume 93, Issue 1, 2005, Pages 16-20. **1.1. 2**
- 354.** Pavesi L., Staehli J.L., Capozzi V. Mott transition of the excitons in GaSe. *Phys. Rev. B* 1989, v.39, p. 10982-10994. **2.5. 10, 2.6.15**
- 355.** Peyghambarian N., Koch S.W. and Mysyrovicz A. *Introduction to semiconductor optics*, Series in Solid State Physical Electronics (Prentice-Hall, New Jersey), 1993, p.325. **2.6.4, 2.4. 4**
- 356.** Po-Hsun Ho, Yih-Ren Chang, Yu-Cheng Chu, Min-Ken Li, Che-An Tsai, Wei-Hua Wang, Ching-Hwa Ho, Chun-Wei Chen, and Po-Wen Chiu. *ACS Nano*. 11(7), (2017), 7362. **2.3. 5**
- 357.** Qasrawi A.F. and Gasanly N.M. // *Crystal Res. Technol.* 2001, v. 36, p. 1399. **4.2.4**
- 358.** Qasrawi A.F. Temperature dependence of the band gap, refractive index and single-oscillator parameters of amorphous indium selenide thin films. *Optical Materials*, Volume 29, Issue 12, 2007, Pages 1751-1755. **1.1. 4**
- 359.** Queisser H.J., Theodorou D.E. *Phys. Rev. B*, **33** (6), 4027 (1986). **4.6.14**
- 360.** Radwan F.N., Carroll K.J., Carpenter E.E. Dual mode nanoparticles: CdS coated iron nanoparticles. *Journal of Applied physics*. 107, 2010. 09B515. **4.5.7**
- 361.** Rao CNR, Thomas P. J., Kulkarni G. U. // *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Berlin: Springer, 2007, pp.180. **6.4.16**
- 362.** Ribeaucourt L., Savidand G., Lincot D., Chassaing E. Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells. *Electrochimica Acta*. 2011;56(19):6628-6637. **5.7.3**
- 363.** Romeo N. // *Jap. J. Appl. Phys.*, 1980, v. 19, suppl 1, p. 5–13. **6.7.1**

- 364.** Rybkovskiy D.V., Osadchy A.V., Obraztsova E.D. Phys. Rev.B. 90 (23), 235302 (2014). **5.11.6**
- 365.** Salmanov V.M., Guseinov A.G., Mamedov R.M., Salmanova A.A., N.D.Dashdamirova. Current passing mechanism and electrical parameters of In-Se. // Journal of Baku Engineering university –physics, 2018, v. 2, number 2, p. 106-110. **1.1. 10**
- 366.** Salmanov V.M., Huseynov A.G., Jafarov M.A., Mamedov R.M., Mammadova T.A. Peculiarities of photoconductivity and luminescence of thin CdS films and Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions under laser excitation. Optics and spectroscopy, 130(10), 2022. 1567. **4.5.9**
- 367.** Salmanov V.M., Huseynov A.G., Mamedov R.M., Salmanova A.A., Gasanova L.H., Maqomedov A.Z., Ahmedova F.Sh. Effect of Laser Radiation on InSe and GaSe Thin Films Groün via Laser Sublimation and Chemical Deposition. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018, v.92, №9, p. 1790-1793. **6.3.14**
- 368.** Salmanov V.M., Jafarov M.A., Guseinov A.G., Mamedov R.M., Salmanova A.A. Thermal nonlinearities in GaSe. // Chalcogenide Letters, 2021, v.18, No.4, p. 155-159. Chalcogenide Letters **2.9.21**
- 369.** Sanchez-Royo J.S., Matutano G.M., Brotons-Gisbert M., Martnez-Pastor J., Segura A., Cantarero A., Mata R., Canet-Ferrer J., Tobias G., Canadell E., Marques-Hueso J., Gerardot B. // Nano Research 7, 1556 (2014). DOI: 10.1007/s12274-014-0516-x. **6.5.9, 2.8. 13**
- 370.** Sarswat P.K., Free M.L. A study of energy band gap versus temperature for Cu₂ZnSnS₄ thin films. Physica B: Condensed Matter. 2012;407(1):108-111. **5.7.8**
- 371.** Scheer, R.; Walter, T.; Schock, H. W.; Fearheiley, M. L.; Lewerenz, H. J. // CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency. Applied Physics Letters, 1993, 63(24), 3294. doi:10.1063/1.110786. **2.11.1**
- 372.** Schluter M. Nuovo Cimento B 13 (1973) 313. **2.6.27**

- 373.** Schluter M., Gamassel J., Kohn S., Voitchovsky J.P., Shen Y.R., Cohen M.L. Optical properties of GaSe and GaS_xSe_{1-x} mixed crystals. Phys. Rev.B, 1976, v. 13, p. 3534-3547. **2.7.23**
- 374.** Schubert B.A., Kotschau I.M., Cinque S., Schock H.W., Meran G. An economic approach to evaluate the range of coverage of indium and its impact on indium based thin-film solar cells recent results of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) based solar cells. In: Proceedings of the 23rd EU-PVSEC, Valencia; 2008. p. 3788–3792. **5.7.9**
- 375.** Schwarz S., Duerwiel S., Walker P.M., Withers F., Trichet A.A.P., Sich M., Li F., Chekhovich E.A., Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Novoselov K.S., Skolnick M.S., Smith J.M., Krizhanovskii D.N., Tartakovskii A.I. Nano Letters. 14, 7003 (2014). **2.8. 17**
- 376.** Scragg J.J., Dale P.J., Peter L.M., Zoppi G., Forbes I. New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an alternative absorber material. Physica Status Solidi (b). 2008 Sep;245(9):1772-1778. **5.7.4**
- 377.** Segura A., Chevy A., Guesdon J.P. Soler En. Mat. 1979/1980, №2, p. 159-164. **6.10.2**
- 378.** Segura A., F. Pomer, A. Cantarero, W. Krause, and A. Chevy. Electron scattering mechanisms inn-type indium selenide. Phys. Rev. B 29, 5708 – Published 15 May 1984. **1.1. 1**
- 379.** Selahattin O., Mahmut B., Tezer F. Characteristics of taps in *AgIn₅S₈* single crystal. J. Alloys and Compaunds, 2014, 611, p. 7-10. **4.4.2**
- 380.** Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass S.K. Applied Surface Science, **169**, 476 (2001). **4.6.15**
- 381.** Shao J., Mirafzal H., Petker J.R., Cosio J.L.S., Kelley D.F. and Ye T. Nanoscale Organization of GaSe Quantum Dots on a Gold Surface. J. Phys. Chem. C, 2009, v.113, p. 19102 -19108. **2.7.21, 6.3.11**
- 382.** Sheik-Bahaei M., Said A.A., Van Stryland E.W. High-sensitivity single-beam n² measurements. Opt. Lett. 1989, 14, 955-957. **2.9.17, 2.6.25, 2.4. 3**
- 383.** Shik A.Y. FTP. 1979, v.13, №9, p. 1827-1834. **5.3.3**

- 384.** Shoute L.C.T. and Kelley D.F. Spatial Organization of GaSe Quantum Dots: Organic/Semiconductor Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. C*, 2007, v.111, p. 10233-10238. **2.7.20, 6.3.10**
- 385.** Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V., Marable M., Meyer R., Fernelius N., Hopkins F.K., Zelmon D. Far-infrared conversion materials: Gallium selenide for far-infrared conversion applications, *Progr. in Crystal Growth and Characterization of Materials.*, **37** № 1 (1998) 47–102. **5.10.6**
- 386.** Sizov F.F., Plyatsko S.V. // *Journal of Crystal Growth*, 1988, v. 92, p.571-580. 6.4.3
- 387.** Sokolov V.I., Subashiev V.K. *Phys. Stat. Sol.(b)* 65, k47 (1974). **5.11.1**
- 388.** Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.Y., Galli G., and Wang F. *Nano Letters* 10, 1271 (2010), pMID: 20229981. **2.8. 3**
- 389.** Srinivasa Reddy Tamalampudi, Yi-Ying Lu, Rajesh Kumar U., Raman Sankar, Chun-Da Liao, Karukanara Moorthy B., Che-Hsuan Cheng, Fang Cheng Chou§, Yit-Tsong Chen. *Nano Lett.* 14(5), (2014), 2800. **2.3. 4**
- 390.** Stephan, C., Schorr, S., & Schock, H. // *MRS Proceedings*, 2009, 1165, p. 1165-M09-08. **4.2.11**
- 391.** Tagirov V.I., Guseynov A.G., Gahramanov N.F. About the mechanism of dispersion of current carriers in $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ // *Sov. Phys. Sem.*, 1983, v. 17, №3, p. 145-146. **2.12.3**
- 392.** Tamalampudi S. et al. // *Nano Lett.* 2014, 14, p. 2800–2806; doi: 10.1021/nl500817g. **6.5.10**
- 393.** Tao Wang, Jianwei Li, Hao Jin, Yadong Wei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, (2018), 7532. **2.3. 9**
- 394.** Tepantlan C.S.. Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis. *Revista Mexicana de Fisica.* 54(2), 2008. 112-117. **4.5.8**
- 395.** Thakur S., Das P., Mandal S.K. *ACS Applied Nano Materials*, **3** (6), 5645 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.0c00868. **4.6.3**

- 396.** Tjagay V.A. and Snitko O.B. Electroreflection in semiconductors, Naygova Dumca, Kiev, 1980, p. 47. **2.6.29**
- 397.** Tokumaru J. Current oscillation and high-fields domains in photoexcited high-resistivity GaAs. // J.J. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 95-100. **2.12.2**
- 398.** Tregulov V.V., Litvinov V.G., Ermachikhin A.V. Study of Current Flow Mechanisms in a CdS/por-Si/p-Si Heterostructure. Semiconductors. 2018;52(7):891-896. **5.7.12**
- 399.** Tu H., Chikan V. and Kelley D.F. Electron and Hole Intraband Spectroscopy of GaSe Nanoparticles. J. Phys. Chem B, 2003, v. 107, p.10389 - 10396. **2.7.13, 6.3.5**
- 400.** Tu H., Mogyorosi K. and Kelley D.F. Exciton Dynamics in GaSe Nanoparticle Aggregates, J. Chem. Phys. 2005, v. 122, p.44709 - 44715. **2.7.16, 6.3.6**
- 401.** Tu H., Yang S., Chikan V. and Kelley D.F. Spectroscopy of GaSe Nanoparticle Aggregates. J. Phys Chem. B, 2004, v.108, p. 4701 -4708. **2.7.14**
- 402.** Tu H., Mogyorosi K., and Kelley D.F., Intraband Spectroscopy and Photophysics in GaSe Nanoparticles. Phys. Rev. B, 2005, v.72, p. 205306 - 205312. **2.7.15**
- 403.** Ummartyotin S., Bunnak N., Juntaro J., Sain M., Manuspiya H. Solid State Sciences, **14** (3), 299 (2012). **4.6.6**
- 404.** Usijima A., Takeuchi S., Endo S., Irie T. // J. J. App. Phys. 1981, v. 20, p. L505 – L507. **1.11. 3, 4.2.2**
- 405.** Vinogradov E.A., Gasanly N.M., Gasanova L.G., Magomedov A.Z., Tagirov V.I. Phys. Stat. Sol. (b), 1987, 144, K73-K76. **2.11.9, 2.10.1**
- 406.** Wang H.P., Shih I., Champness C.H. Studies on monocrystalline CuInSe₂ and CuIn₃Se₅. // Thin Solid Films, 2000, v. 361-362, p. 494-497. **1.13. 5**
- 407.** Wang Z., Xu K., Li Y., Zhan X., Safdar M., Wang Q., Wang F., and He J. ACS Nano 8, 4859 (2014). **2.8. 2**
- 408.** Weber A., Mainz R., Unold T., Schorr S., Schock H.W. In-situ XRD on formation reactions of Cu₂ZnSnS₄ thin films. Physica Status Solidi C. 2009;6(5):1245-1248. **5.7.7**

409. Weller M.T. Inorganic Materials Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1977, p. 12. **5.8.2, 5.1.22**
410. Wells S.A., Henning A., Gish J. T et al. // Nano Letters, 2018, 18, p. 7876-7882. **6.5.6**
411. Williams W.E., Soileau M.J., Van Stryland E.W. Opt. Commun. 50 (1989) 256. **2.6.24**
412. Withers F., Del Pozo-Zamudio O., Mishchenko A., Rooney A., Gholinia A., Watanabe K., Taniguchi T., Haigh S., Geim A., Tartakovskii A. Nature Materials 14, 301 (2015). **2.8. 14**
413. Wright A.C., Ng T.L., and Maung N. Adv. Mater. 12, 273 (2000). **2.4. 7**
414. Wu C.C., Ho C.H., Shen W.T., Cheng Z.H., Huang Y.S., Tiang K.K. Optical properties of GaSe_{1-x}S_x series layered semiconductors grown by vertical Bridgman method. Mater. Chem. Phys, 2004, v. 88, p. 313 -317. **3.4.5**
415. Yang H.Tu.S., Chikan V., Kelley D.F. J. Phys.Chem. 2004, 108, p.4701-4709. **5.BB.3, 5.1.3**
416. Yang S., Kelley D.F. The Spectroscopy of InSe Nanoparticles. J. Phys, Chem. B, 2005, v.109, p. 12701 -12708. **2.7.17, 2.2. 3, 6.3.7**
417. Yang S., Kelley D.F. Transient Absorption Spectra and Dynamics of InSe Nanoparticles. J. Phys, Chem. B, 2006, v. 110, p.13430 -13437. **2.7.19, 2.2. 5, 6.3.8**
418. Yao S.S., Bchert J. and Alfano R.R.. Phys. Rev. B 25 (1982) 6534. **2.6.13**
419. Zhang J.Z., O'Neil R.H., Robertihh T.W. Femtosecond studies of interfacial electron-hole recombination in aqueous CdS colloids. Appl. Phys. Lett. 64, 1994. 1989; <https://doi.org/10.1063/1.111986>. **4.5.14**
420. Zharkov D.K., Safiullin G.M., Nikiforov V.G. et al. Synthesis and photophysical properties of CdS nanocomposites. Sc. app. Kazan. state university Ser. Phys.-Math. science. 155(1), 2013. 66. **4.5.3**
421. Zhiyun Yuan, Qihong Lou, Jun Zhou et.al. // Optics and laser technol. 2009, №4, p.380-383. **6.4.11**

422. Zubiaga A., Garcia J.A., Plazaola F., Munoz-Sanjose V. and Martinez-Tomas C.
Phys. Rev. B 68, 245202 (2003). **2.4. 9**

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- μ – подвижность носителей тока
- α – дифференциальная термоэдс
- σ – электропроводимость
- ΔE_g – ширина запрещенной зоны
- I_Φ – фототок
- m^* – эффективная масса
- a, c – параметры кристаллической решетки
- H – микротвердость
- $T_{пл}$ – температура плавления
- ΦL – фотолюминесценция
- ΦP – фотопроводимость
- n – концентрация равновесных электронов
- $|\epsilon|$ – энергия ионизации примесных центров
- ρ – удельное сопротивление
- T_S – температура испарения
- $V_{ХХ}$ – напряжение холостого хода
- τ – время жизни неравновесных носителей тока
- $TСП$ – термостимулированная проводимость
- η – коэффициент полезного действия
- ff – фактор заполнения
- I_{gc} – ток короткого замыкания
- p_m – интегральная мощность солнечного излучения
- p_c – полная мощность поступающего солнечного излучения
- $ВАХ$ – вольт-амперная характеристика
- $ВФХ$ – вольт-фарадная характеристика

N_d – концентрация электронов проводимости

N_a – концентрация дырок в валентной зоне

P_{ph} – мощность падающего излучения

МЭМ – магнитно-электронный метод