

Генерация поляризационно-чувствительного фототока в тонкой нанокompозитной пленке CuSe/Se

Г. М. Михеев⁺¹⁾, В. Я. Когай⁺, Р. Г. Зонов⁺, К. Г. Михеев⁺, Т. Н. Могилева⁺, Ю. П. Свирко^{*2)}

⁺Институт механики, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067 Ижевск, Россия

^{*}*Institute of Photonics, University of Eastern Finland, 80101 Joensuu, Finland*

Поступила в редакцию 25 февраля 2019 г.

После переработки 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 18 апреля 2019 г.

Структуры на основе CuSe находят широкое применение в различных областях фотоники и оптоэлектроники. В данной работе впервые показано, что в тонких пленках, состоящих из аморфного Se и нанокристаллитов CuSe, может возбуждаться фототок, зависящий от направления волнового вектора и поляризации падающего излучения. Пленки на стеклянных подложках были получены методом последовательного термического напыления селена и меди в вакууме при комнатной температуре. Фототок возбуждался излучением фемтосекундного лазера на длине волны 795 нм при комнатной температуре. Установлено, что продольный фототок, измеряемый в направлении плоскости падения, максимален при *p*-поляризации и обращается в нуль при *s*-поляризации. Перпендикулярный к плоскости падения поперечный фототок зависит от угла поляризации по нечетному закону и отсутствует при *p*- и *s*-поляризациях. В обоих случаях фототок является нечетной функцией угла падения света на поверхность пленки. Полученные результаты находятся в качественном согласии с теорией генерации поверхностного фотогальванического эффекта.

DOI: 10.1134/S0370274X19110043

Известно, что фототок в материале может возникать за счет асимметрии элементарных процессов фотовозбуждения носителей заряда, их рассеяния и рекомбинации, т.е. без образования пар свободных носителей (электронов и дырок) [1]. В частности, в работе [2] было показано, что при наклонном падении лазерного излучения на поверхность поликристаллической медной пластины возникновение таких фототоков возможно за счет эффекта увлечения (ЭУ) [3–8] и поверхностного фотогальванического эффекта (ПФГЭ) [9–12]. ЭУ обусловлен тем, что при поглощении фотона носителем заряда последний получает от фотона не только энергию, но и импульс. В результате в среде возникает фототок (фото-ЭДС). ПФГЭ, впервые предсказанный в работе [9], является результатом комбинации двух процессов: анизотропии распределения фотовозбужденных электронов по импульсам при их переходе из валентной зоны в зону проводимости и диффузного рассеяния этих электронов поверхностью [12].

Фототок ЭУ и ПФГЭ обладает уникальными поляризационными зависимостями, а его направ-

ление (поляриность) зависит от знака угла падения излучения на поверхность. Поляризационно-чувствительный фототок ЭУ и ПФГЭ на поверхности объемных материалов чрезвычайно мал [2, 12], но может достигать значительных величин в пленочных наноструктурах, имеющих удельное поверхностное сопротивление на уровне нескольких десятков Ом [13]. Фототоки, обусловленными ЭУ и ПФГЭ, исследовались в различных пленочных материалах (например, в углеродных [14–18] и металлических [19–21] наноструктурах, а также в Ag/Pd нанокompозитных пленках [13, 22, 23]).

Между тем, синтез новых материалов, чувствительных к поляризации света, является актуальной задачей, например, с точки зрения разработки и создания неоптических анализаторов поляризации света [24–26]. В данной работе мы впервые сообщаем об обнаружении фототока, зависящего от знака угла падения и поляризации падающего света в нанокompозитных пленках на основе CuSe, которые представляют огромный интерес для различных приложений в фотонике, оптоэлектронике и электронике [27–29].

Хорошо известно, что тонкая пленка Se является полупроводником с высоким удельным сопротивлением, в то время как тонкая пленка Cu имеет слиш-

¹⁾ e-mail: mikheev@udman.ru

²⁾ Yu. P. Svirko.

рительные электроды не попадало. В экспериментах измерялись экстремальные значения U_x и U_y однополярных одиночных импульсов фото-ЭДС, возникающих между измерительными электродами A и B при их ориентации перпендикулярно (рис. 1a) и параллельно (рис. 1b) плоскости σ соответственно. Продольный j_x и поперечный j_y фототоки, протекающие в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскости σ , можно было определять по формулам $j_x = U_x/r$ и $j_y = U_y/r$ соответственно.

Исследования, проведенные с помощью оптического микроскопа, показали, что синтезированные пленки толщиной менее 200 нм в отличие от пленок, полученных в [31] аналогичным способом, являются сплошными и не имеют трещин. Средняя арифметическая шероховатость поверхности и толщина пленки, измеренные с помощью АСМ, составляют 1.5 и 127 ± 7 нм соответственно.

На рисунке 2 показана типичная дифрактограмма нанокompозитной пленки CuSe/Se, полученной

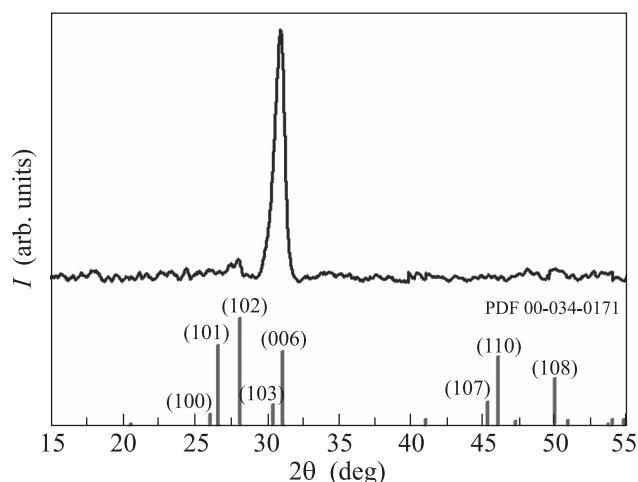


Рис. 2. (Цветной онлайн) Дифрактограмма нанокompозитной пленки CuSe/Se и штрих-дифрактограмма порошка CuSe (PDF 00-034-0171)

из двухслойной пленки Se(100 нм)/Cu (20 нм), где в скобках указаны толщины пленок Se и Cu, рассчитанные исходя из предположения, что испаряемые элементы осаждаются на чистые подложки. Дифрактограмма содержит один высокоинтенсивный пик при угле $2\theta = 31.08^\circ$ и слабый пик при угле $2\theta = 28.1^\circ$, которые соответствуют гексагональной фазе CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3939$ нм и $c = 1.725$ нм, принадлежащей пространственной группе симметрии $P6_3/mmc$ (PDF 00-034-0171) (PDF – *POWDER DIFFRACTION FILE*). Средний размер кристаллитов составляет

25 нм. Сопоставление интенсивностей полученных пиков с данными дифрактограммы порошкообразного CuSe (см. PDF 00-034-0171) показывает, что рост кристаллитов CuSe происходит преимущественно в плоскости (006). Преимущественный рост кристаллитов в плоскости (006) также наблюдался в работе [33] при синтезе CuSe химическим методом.

Исследования показали, что спектр КР полученных пленок состоит из двух взаимно перекрывающихся полос с частотными сдвигами 250.3 и 261.1 см^{-1} . Согласно [34], пик с частотным сдвигом 261.1 см^{-1} обусловлен рассеянием света на CuSe, а пик с частотным сдвигом 250.3 см^{-1} принадлежит аморфному селену (a-Se) [32, 35–37]. Очевидно, что на дифрактограмме синтезированной пленки (см. рис. 2) селен не проявляется, так как он находится в аморфном состоянии. Дополнительные исследования показали, что пленка имеет удельное поверхностное сопротивление 27 Ом и проводимость p -типа. Коэффициент пропускания пленки, измеренный относительно стеклянной подложки на длине волны 795 нм , составляет 45% . Таким образом, синтезированная пленка представляет собой электропроводящую полупрозрачную нанокompозитную пленку, состоящую из a-Se и нанокристаллитов CuSe. Следует отметить, что в настоящее время существуют и другие методы синтеза кристаллитов и тонких пленок CuSe (см., например, [33, 38–40]).

На рисунке 3 показаны временные формы импульсов продольного фототока, полученные для p - и s -поляризованного излучения лазера при угле падения $\alpha = \pm 45^\circ$. Видно, что при p -поляризации импульсы фототока имеют положительную и отрицательную полярности для углов падения с положительным и отрицательным знаками соответственно, а при s -поляризации фототок отсутствует. При $\alpha = 0$ сигнал отсутствует при любой поляризации света.

Было также установлено, что при фиксированном α зависимости j_x и j_y от энергии лазерного импульса E_{in} носят линейный характер. Это позволяет ввести параметры η_x и η_y , представляющие собой коэффициенты преобразования E_{in} в фототоки и определяемые по формулам $\eta_x = j_x/E_{\text{in}}$ и $\eta_y = j_y/E_{\text{in}}$, соответственно. Рисунок 4 демонстрирует зависимость коэффициента преобразования η_x от α , полученную для p -поляризации. Видно, что $\eta_x(\alpha)$ является нечетной функцией угла падения, т.е. выполняется следующее соотношение:

$$\eta_x(-\alpha) = -\eta_x(\alpha). \quad (1)$$

Максимум модуля фототока достигается при углах $\alpha = \pm 70^\circ$.

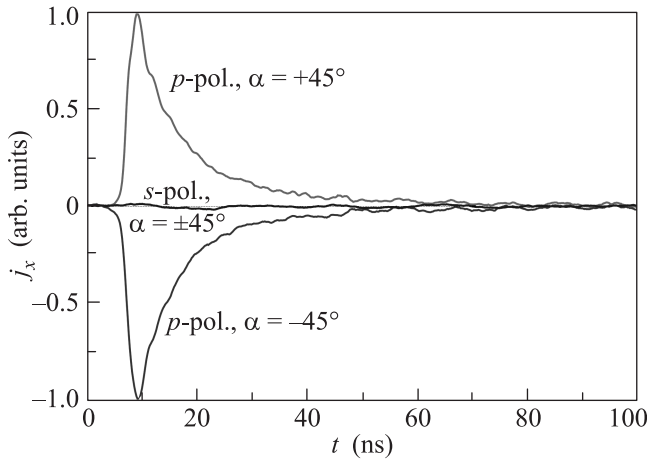


Рис. 3. (Цветной онлайн) Нормированные на максимальное значение осциллограммы импульсов фототока, возникающих в нанокompозитной пленке CuSe/Se для p - и s -поляризованного излучения лазера при углах падения $\alpha = \pm 45^\circ$

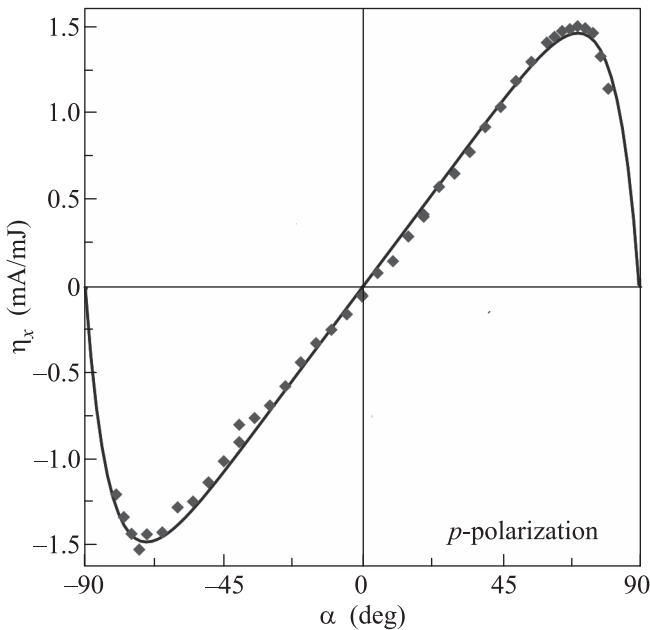


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента преобразования η_x энергии импульса лазера в продольный фототок от угла падения α при p -поляризации в нанокompозитной пленке CuSe/Se (точки – эксперимент, кривая – аппроксимирующая функция $\eta_x = 7.2 \sin 2\alpha / [2.26 \cos \alpha + 1]^2$)

Зависимости η_x и η_y от угла поляризации Φ при $\alpha = 45^\circ$ показаны на рис. 5 и 6. Видно, что коэффициент преобразования η_x максимален для p -поляризации ($\Phi = 0$), а при $\Phi = 90^\circ$ (s -поляризация) обращается в нуль. Заметим, что при $\alpha = 45^\circ$, $\Phi = 0$ (p -поляризация), продольный фототок имеет поло-

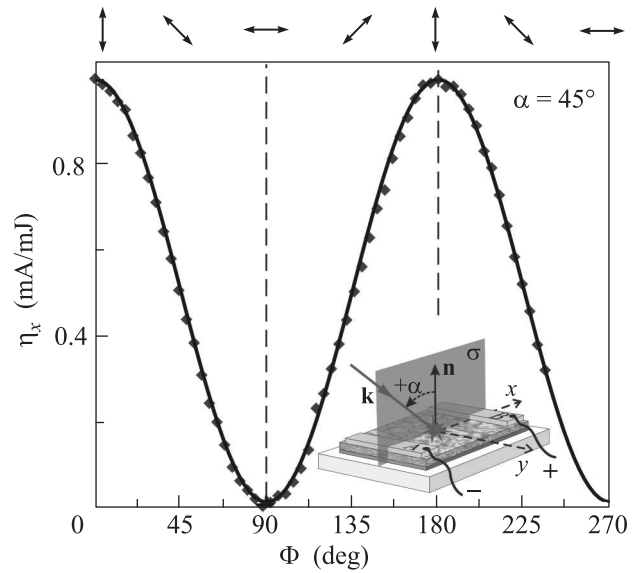


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента преобразования η_x энергии импульса лазера в продольный фототок от угла поляризации Φ в нанокompозитной пленке CuSe/Se при $\alpha = 45^\circ$ (точки – эксперимент, кривая – аппроксимирующая функция $\eta_x = 0.99 \cos^2 \Phi$), а также геометрия эксперимента (вставка). Вверху показаны плоскости поляризации излучения для различных углов Φ

жительную полярность при подключении электродов, как показано на рис. 1а. Экспериментальная зависимость $\eta_x(\Phi)$ хорошо аппроксимируется следующей функцией:

$$\eta_x = \eta_x(\Phi = 0) \cos^2 \Phi, \quad (2)$$

где $\eta_x(\Phi = 0)$ – коэффициент преобразования для продольного фототока при p -поляризации.

Из рисунка 6 следует, что экспериментальная зависимость $\eta_y(\Phi)$ хорошо описывается следующей формулой:

$$\eta_y = \eta_y(\Phi = 45^\circ) \sin 2\Phi, \quad (3)$$

где $\eta_y(\Phi = 45^\circ)$ – коэффициент преобразования для поперечного фототока при $\Phi = 45^\circ$. Таким образом, поперечный фототок отсутствует при p - и s -поляризациях, что, как показали дополнительные эксперименты, справедливо при любых значениях α . Кроме того было установлено, что справедливо следующее соотношение:

$$\eta_y(\Phi = 45^\circ, -\alpha) = -\eta_y(\Phi = 45^\circ, \alpha). \quad (4)$$

Дальнейшие исследования показали, что угловые и поляризационные зависимости, представленные на

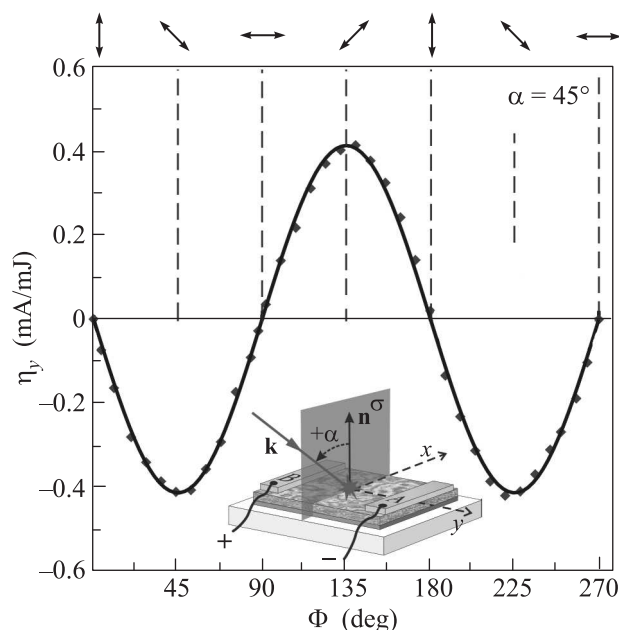


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента преобразования η_y энергии импульса лазера в поперечный фототок от угла поляризации Φ в нанокompозитной пленке CuSe/Se при $\alpha = 45^\circ$ (точки – эксперимент, кривая – аппроксимирующая функция $\eta_y = -0.41 \sin 2\Phi$), а также геометрия эксперимента (вставка). Вверху показаны плоскости поляризации излучения для различных углов Φ

рис. 4–6, а также соотношения (1)–(4) характерны для нанокompозитных пленок CuSe/Se, имеющих другие толщины, а также для стехиометрической тонкой пленки CuSe, синтезированной вышеописанным методом.

Ввиду того, что пленки были получены в результате вакуумного напыления, при объяснении полученных результатов необходимо рассмотреть фотоэффект аномального фотонапряжения (АФН) [41–43], приводящий к возникновению напряжения, многократно превышающего ширину запрещенной зоны материала. Обычно АФН наблюдается в высокоомных пленках (10^{10} – 10^{14} Ом), сформированных при наклонном падении атомных пучков на подложку, находящуюся при низкой температуре. Фотонапряжение зависит от угла падения, а в некоторых случаях, при освещении под углом, близком к углу напыления пленки, наблюдается инверсия сигнала [42, 43]. При этом характерное время отклика составляет от 10^{-4} до 40 с. В наших экспериментах нанокompозитные пленки CuSe/Se получены при нормальном падении атомных пучков на подложку при комнатной температуре. Пленки являются низкоомными (их сопротивление не превышает нескольких десятков Ом)

и сравнительно гладкими (см. выше). Как видно из рис. 3, длительность импульса фототока составляет около 7 нс, что на четыре порядка меньше характерного времени фотоотклика эффекта АФН. Более того, зависимость сигнала АФН от угла падения и поляризации отличается от полученной в нашем эксперименте (см. формулы (1)–(4)). Таким образом, можно заключить, что эффект АФН не имеет отношения к наблюдаемым нами фототокам.

Согласно [2], угловые и поляризационные зависимости (1), (3) и (4) характерны и для ЭУ, и для ПФГЭ. Однако продольный фототок ЭУ при s -поляризации не обращается в нуль и не описывается формулой (2), что подтверждалось во многих работах (см., например, [2, 5, 13, 44]). С другой стороны, в соответствии с [2, 10], продольная и поперечная компоненты фототока ПФГЭ одновременно удовлетворяют соотношениям (1)–(4). Следовательно, угловые и поляризационные закономерности фототока, найденные экспериментально для исследуемых пленок, полностью соответствуют ПФГЭ.

Как было отмечено выше, зависимости, представленные на рис. 3–6, также являются характерными и для стехиометрических пленок CuSe. Это дает основание предполагать, что фототок ПФГЭ формируется в нанокристаллах CuSe, которые равномерно распределены в объеме пленки. По данным работы [45] энергии запрещенной зоны для прямых и непрямых оптических переходов CuSe составляют 1.43 и 1.02 эВ, соответственно. Это означает, что при энергии фотона 1.558 эВ (795 нм) возможны межзонные энергетические переходы, приводящие к рождению электронов в зоне проводимости. В соответствии с [2, 11, 12], в полупроводниках и металлах при линейно поляризованном облучении возможно анизотропное распределение фотовозбужденных электронов по импульсам (оптическое выстраивание [46]). Эксперименты по исследованию оптического выстраивания фотовозбужденных электронов в CuSe при межзонных переходах нам не известны. Однако можно предполагать, что в CuSe (как и в некоторых других полупроводниках) подобное выстраивание имеет место быть и приводит к возникновению ПФГЭ. В таком случае при наклонном падении света фотоэлектроны, движущиеся к поверхности, теряют импульс за счет рассеяния на ней быстрее, чем фотоэлектроны, движущиеся от поверхности. Эта асимметрия рассеяния фотоэлектронов проявляется как фототок ПФГЭ. Поскольку в нашем эксперименте пленка полупрозрачна, обе поверхности пленки оказывают влияние на формирование поверхностного фототока [9, 47].

В классической работе по исследованию ПФГЭ [12] генерация фототока наблюдалась в эпитаксиальных слоях n -GaAs при плотности мощности излучения $\sim 10^{-5}$ Вт/см² и температуре жидкого гелия, т.е. когда длина свободного пробега фотовозбужденных электронов велика (~ 20 мкм). В нашем случае генерация поверхностного фототока происходит в полупрозрачной пленке толщиной ~ 100 нм, в которой равномерно распределены кристаллиты CuSe, имеющие характерный размер 25 нм. Очевидно, что вероятность рассеяния оптически выстроенных фотоэлектронов в такой пленке будет больше, чем в монокристалле, благодаря влиянию границ кристаллитов. Однако асимметрия рассеяния по-прежнему будет иметь место для кристаллитов, расположенных в приповерхностном слое, толщина которого сравнима с размером кристаллитов. В результате ток ПФГЭ будет существенно уменьшаться при переходе от монокристаллического к поликристаллическому материалу, требуя лазерных импульсов большей (по сравнению с монокристаллом) интенсивности для регистрации фототока. Действительно, в наших экспериментах энергия импульса варьировалась от 30 до 300 мкДж, а интенсивность превышала $2.5 \cdot 10^8$ Вт/см², что более чем в 10^{13} раз превосходит интенсивность светового пучка в экспериментах [12] по наблюдению ПФГЭ в монокристалле n -GaAs. Это позволяет нам заключить, что, несмотря на поликристаллическую структуру исследуемых пленок, полученные результаты соответствуют предложенному в [9, 12] механизму ПФГЭ и показывают, что при использовании фемтосекундных лазерных импульсов данный механизм может приводить к генерации фототока экспериментально регистрируемого уровня.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность применения нанокompозитных пленок CuSe/Se для разработки и создания быстродействующих фотоприемников и неоптических анализаторов поляризации лазерного излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госзадания Института механики Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН (# гос. рег. АААА-А19-119021400126-5), Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 19-02-00112) и Финской академии наук (грант # 323053).

1. E. L. Ivchenko, *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*, Springer, N.Y. (2004).
2. V. L. Gurevich and R. Laiho, *Phys. Solid State* **42**, 1807 (2000).

3. А. М. Данишевский, А. А. Кастальский, С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий, *ЖЭТФ* **58**, 544 (1970).
4. A. F. Gibson, M. F. Kimmitt, and A. C. Walker, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 75 (1970).
5. Е. В. Берегулин, П. М. Валов, С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий, И. С. Лискер, А. Л. Пукшанский, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 113 (1977).
6. Е. В. Берегулин, П. М. Воронов, С. В. Иванов, П. С. Копьев, И. Д. Ярошецкий, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 83 (1994).
7. В. Л. Альперович, В. И. Белиничер, В. Н. Новиков, А. С. Терехов, *ФТТ* **24**, 866 (1982).
8. V. M. Kovalev, A. E. Miroshnichenko, and I. G. Savenko, *Phys. Rev. B* **98**, 165405 (2018).
9. Л. И. Магарилл, М. В. Энтин, *ФТТ* **21**, 1280 (1979).
10. В. Л. Альперович, В. И. Белиничер, В. Н. Новиков, А. С. Терехов, *Письма в ЖЭТФ* **31**, 581 (1980).
11. Л. И. Магарилл, М. В. Энтин, *ЖЭТФ* **81**, 1001 (1981).
12. В. Л. Альперович, В. И. Белиничер, В. Н. Новиков, А. С. Терехов, *ЖЭТФ* **80**, 2298 (1981).
13. G. M. Mikheev, A. S. Saushin, V. M. Styapshin, and Y. P. Svirko, *Sci. Rep.* **8**, 8644 (2018).
14. Г. М. Михеев, В. М. Стяпшин, П. А. Образцов, Е. А. Хестанова, С. В. Гарнов, *Квантовая электроника* **40**, 425 (2010).
15. J. Karch, P. Olbrich, M. Schmalzbauer, C. Zoth, C. Brinsteiner, M. Fehrenbacher, U. Wurstbauer, M. M. Glazov, S. A. Tarasenko, E. L. Ivchenko, D. Weiss, J. Erms, R. Yakimova, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, and S. D. Ganichev, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 227402 (2010).
16. P. A. Obraztsov, G. M. Mikheev, S. V. Garnov, A. N. Obraztsov, and Y. P. Svirko, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091903 (2011).
17. G. M. Mikheev, A. G. Nasibulin, R. G. Zonov, A. Kaskela, and E. I. Kauppinen, *Nano Lett.* **12**, 77 (2012).
18. M. M. Glazov and S. D. Ganichev, *Phys. Rep.* **535**, 101 (2014).
19. A. S. Vengurlekar and T. Ishihara, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091118 (2005).
20. N. Noginova, V. Rono, F. J. Bezares, and J. D. Caldwell, *New J. Phys.* **15**, 113061 (2013).
21. M. Akbari, M. Onoda, and T. Ishihara, *Opt. Express* **23**, 823 (2015).
22. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, В. А. Александров, *Письма в ЖЭТФ* **36**(14), 79 (2010).
23. G. M. Mikheev, A. S. Saushin, V. V. Vanyukov, K. G. Mikheev, and Y. P. Svirko, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 39 (2017).
24. S. N. Danilov, B. Wittmann, P. Olbrich, W. Eder, W. Prettl, L. E. Golub, E. V. Bereguilin, Z. D. Kvon, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretzky, V. A. Shalygin, N. Q. Vinh, A. F. G. van der Meer, B. Murdin, and S. D. Ganichev, *J. Appl. Phys.* **105**, 013106 (2008).

25. Г. М. Михеев, В. М. Стяпшин, Приборы и техника эксперимента **1**, 93 (2012).
26. M. Akbari and T. Ishihara, Opt. Express **25**, 2143 (2017).
27. M. A. Malik, P. O'Brien, and N. Revaprasadu, Adv. Mater. **11**, 1441 (1999).
28. A. Zhang, Q. Ma, Z. Wang, M. Lu, P. Yang, and G. Zhou, Mater. Chem. Phys. **124**, 916 (2010).
29. T. P. Vinod, X. Jin, and J. Kim, Mater. Res. Bull. **46**, 340 (2011).
30. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, А. П. Волков, Ю. П. Свирко, ЖТФ **76**, 81 (2006).
31. В. Я. Когай, А. В. Вахрушев, А. Ю. Федотов, Письма в ЖЭТФ **95**, 514 (2012).
32. Е. В. Александрович, Е. В. Степанова, К. Г. Михеев, Г. М. Михеев, Письма в ЖТФ **44**(7), 86 (2018).
33. Y. Ma, H. Ji, Z. Jin, J. Wang, X. Zheng, R. Yuan, H. Li, and S. Zhao, Integr. Ferroelectr. **181**, 102 (2017).
34. M. Ishii, K. Shibata, and H. Nozaki, J. Solid State Chem. **105**, 504 (1993).
35. R. E. Tallman, B. A. Weinstein, A. Reznik, M. Kubota, K. Tanioka, and J. A. Rowlands, J. Non-Crystalline Solids **354**, 4577 (2008).
36. K. Okano, I. Saito, T. Mine, Y. Suzuki, T. Yamada, N. Rupasinghe, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and D. R. T. Zahn, J. Non-Crystalline Solids **353**, 308 (2007).
37. A. H. Goldan, C. Li, S. J. Pennycook, J. Schneider, A. Blom, and W. Zhao, J. Appl. Phys. **120**, 135101 (2016).
38. V. M. Garcia, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, J. Cryst. Growth **203**, 113 (1999).
39. S. R. Gosavi, N. G. Deshpande, Y. G. Gudage, and R. Sharma, J. Alloys Compd. **448**, 344 (2008).
40. P. P. Hankare, A. S. Khomane, P. A. Chate, K. C. Rathod, and K. M. Garadkar, J. Alloys Compd. **469**, 478 (2009).
41. Э. И. Адирович, УФН **105**, 746 (1971).
42. J. I. Pankove, Phys. Status Solidi (a) **61**, 127 (1980).
43. Ш. Б. Атакулов, С. М. Зайнолобидинова, Г. А. Набиев, О. А. Тухтаматов, Физика и техника полупроводников **46**, 728 (2012).
44. L. Zhu, Y. Huang, Z. Yao, B. Quan, L. Zhang, J. Li, C. Gu, X. Hu, and R. Zen, Nanoscale **9**, 10301 (2017).
45. Y.-Q. Liu, H.-D. Wu, Y. Zhao, and G.-B. Pan, Langmuir **31**, 4958 (2015).
46. Б. П. Захарченя, Д. Н. Мирлин, В. И. Перель, И. И. Решина, УФН **136**, 459 (1982).
47. В. Л. Альперович, А. О. Минаев, А. С. Терехов, Письма в ЖЭТФ **49**, 610 (1989).