

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

З.А. ИБРАГИМОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

(Поступило 18.01.96)

В работе обсуждаются итоги исследований линейных и нелинейных оптических свойств некоторых кристаллических (*GaSe* и *InSe*) и стеклообразных ($V_2O_5 - TeO_2$, $V_2O_5 - Me_2O - TeO_2$) халькогенидов и их связи со структурными особенностями в статическом и динамическом режимах. Исследования проводились методами ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии с использованием лазерных источников излучения, способных генерировать импульсы длительностью в десятки фемтосекунд.

Твердые тела, одними из компонентов которых являются халькогениды (*S*, *Se*, *Te*), образуют широкий класс соединений, обладающих металлическими, полупроводниковыми и стеклообразными свойствами. Среди этих материалов следует особо выделить полупроводниковые соединения группы A^3B^6 (*GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe* и их твердые растворы), исследования которых были начаты в Институте Физики Академии Наук Азербайджана [1-3]. К наиболее ярким результатам этих исследований можно отнести обнаружение индуцированного излучения, эффективных нелинейных свойств и экстремных состояний в селениде галлия [4-6]. Однако, исследования нелинейных свойств и резонансного поведения экситонов в кристаллах группы A^3B^6 проводились, в основном, в статическом режиме с использованием лазерных источников с непрерывным излучением.

Настоящая статья подводит итоги работ, проводимых автором за последние несколько лет, по исследованию линейных и нелинейных оптических свойств некоторых кристаллических и стеклообразных полупроводниковых халькогенидов и их связи со структурными особенностями в статическом и динамическом режимах, с использованием методов ИК-, КР-, ЭПР- и лазерной спектроскопии и применением лазерных источников излучения, способных генерировать импульсы длительностью в несколько десятков фемтосекунд.

Кристаллы селенидов галлия и индия выращивались методом Бриджмена. Идентификация возможных полиморфных кристаллов проводилась методами длинноволновой ИК- и КР-спектроскопии. Одновременная активность низкочастотных мод (19 см^{-1} *GaSe*; 17 см^{-1} *InSe*) в ИК- и КР-спектрах и сопоставление результатов поляризационных исследований с предсказаниями теории симметрии для различных модификаций, позволили однозначно идентифицировать кристаллы, как *a*-политип, группы симметрии D_{3d}^5 . Такой интерпретации не противоречило обнаружение сигнала генерации второй гармоники в кристаллах при их возбуждении различными лазерными линиями, а также результаты исследований их нелинейных свойств. Стеклообразные халькогениды синтезировались методом высокотемпературной варки с резким охлаждением получаемого расплава. Контроль аморфности и устойчивости синтезированных образцов проводился с помощью рентгенодифрактометра

марки ДРОН-2 и периодической записью спектров ЭПР.

Большой интерес представляют исследования нелинейных преобразований ультракоротких лазерных импульсов в кристаллах селенидов галлия и индия. В кристаллах *GaSe* впервые удалось наблюдать генерацию ультракоротких импульсов в спектральном диапазоне 3,0 ч 18,0 мкм путем смешения излучений *YAG: Nd 3+* лазера (1,06 мкм) и лазера на красителях (№ 9860 - 1,1 - 1,15 мкм; № 5 - 1,15 - 1,4 мкм) (спектральная ширина и длительность генерируемых в кристалле импульсов $\Delta\nu \approx 10 \text{ см}^{-1}$ для $\nu = 988 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 1 \text{ пс}$), и в той же области спектра осуществлялась параметрическая суперлюминесценция с использованием в качестве источника накачки импульсов длительностью 110 пс генерируемых *YAG: Er* лазером (2,94 мкм) [7-9].

Воздействие мощных возбуждающих световых импульсов на кристаллы *GaSe* и *InSe* приводило к квантовым осцилляциям оптического пропускания. Так при плотностях мощности световых импульсов 100 Гвт/см^2 и длительности 50 фс наблюдались квантовые осцилляции, в оптическом пропускании *GaSe* с периодом осцилляции 250 фс и *InSe* 287 с фс. Осцилляции можно отнести к возбуждению в кристаллах когерентных неполярных оптических фононов симметрией A_1^1 (*GaSe* - 134 см^{-1} , *InSe* 115 см^{-1}). На рисунке приведена зависимость дифференциального пропускания свежесколотых пластинок кристалла *GaSe* толщиной 1,5 мм при комнатной температуре от времени задержки τ_z между возбуждающим и пробным импульсами. Из вставки в рисунок виден экспоненциальный спад амплитуды с постоянной затухания $\mu^{-1} = (2.4 \pm 0.2) \text{ пс}$. Как видно из рисунка, поглощение и наведенное поглощение, наблюдаемые при воздействии возбуждающих импульсов, получают максимальными в момент, когда время задержки τ_z равно нулю. С увеличением времени задержки величина поглощения резко падает и релаксирует со временем к установившемуся значению. Причиной просветления может быть самоэкранировка экситонов и их экранировка свободными носителями [10]. При достаточно сильной экранировке, когда достигается критическая длина экранирования r_s^M , имеет место экситонный переход Мотта в металлическую фазу диссоциированных электронно-дырочных пар. При расстоянии меж-

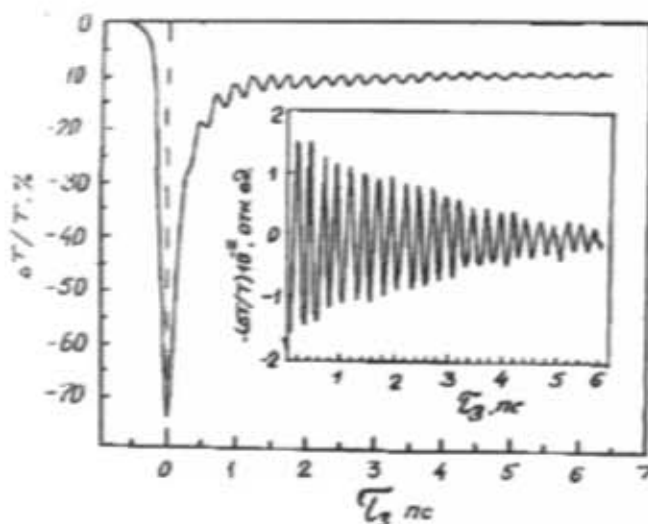


Рис. Зависимость дифференциального пропускания GaSe от времени задержки.

ду экситонами $r_s < r_s^M$ (r_s^M - соответствует кристаллической концентрации Мотта), когда система переходит в металлическое состояние, экситоны в кристалле не образуются [8]. Согласно работе [8], экситонный переход Мотта в GaSe размыт, и для различных образцов этот переход может проявляться при различных значениях N_m . Сравнивая результаты работ [5-8], можно предположить, что концентрация, при которой может происходить переход Мотта в GaSe, лежит в пределах $N_m = 1,4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При низких значениях концентрации предел Мотта не достигается, и наблюдаемое просветление оказывается связанным с самоэкранировкой экситонов и их экранировкой свободными носителями приграничной области перехода Мотта. В пользу последнего говорят оценки значения ренормализованной ширины запрещенной зоны GaSe. При повышенных плотностях энергии возбуждения верхняя граница перехода Мотта превышает, и значение ренормализованной ширины запрещенной зоны получается ниже энергетического положения основного состояния прямых свободных экситонов. Зависимость значения ширины ренормализованной запрещенной зоны $E_{g(\text{рен})}$ от плотности энергии F (МДж/см²) (Таблица) была рассчитана, используя выражения, полученные в работах [11,12]:

$$E_{g(\text{рен})} E_r = E_{g(0)} + R_y \left[\frac{a + b + m_s}{c + d m_s + m_s^2} \right], \quad (1)$$

Где $E_{g(\text{рен})}$ - и $E_{g(0)}$ - значения ширины ренормализованной и запрещенной зоны, определенных из измерений в линейном режиме; R_y - энергия связи экситона; a, b, c и d - константы, независимые от материала и равные: $a = -4,8316$; $b = -5,0879$; $c = 0,0152$ и $d = 3,0426$, μ_r - среднее расстояние между электронно-дырочными парами:

$$\mu_r = \left[\left(\frac{4}{3} p a^3 \right)^{1/3} N^{1/3} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где a - борковский радиус экситона, N - концентрации возбужденных пар, оцениваемая как:

$$N = \frac{F(1-R)\alpha}{E_g}, \quad (3)$$

где F - плотность возбуждения, R - коэффициент отражения и α - коэффициент поглощения; E_g - ширина запрещенной зоны.

Исследование дифференциального пропускания привело к наблюдению в кристаллах селенида галлия экситонного эффекта Штарка.

Изучение нелинейных оптических свойств селенидов галлия и индия в области резонанса прямых свободных экситонов позволили определить нелинейную константу d_{22} селенида индия с использованием четырех лазерных источников YAG: Nd³⁺ (1,06 мкм), GaP² D₂³⁺ (2,36 мкм), CO (5,3 мкм) и CO₂ (10,6 мкм). В экспериментах измерялся максимум интенсивности второй гармоники, прошедшей через кристалл. Сигнал сравнивался с аналогичным для селенида галлия, нелинейная константа которого $d_{22} = 6 \times 10^{-11} \text{ мВ}^{-1}$ известна. Значение нелинейной константы для селенида индия получилось равным $d_{22}(\text{InSe}) = 0,9 \times 10^{-11} \text{ мВ}^{-1}$. Для кристалла селенида индия определены также значения углов фазового синхронизма: $\theta = 12^\circ 40'$ (5,3 мкм), $\theta = 19^\circ 50'$ (2,36 мкм) и $\theta = 15^\circ$ (10,6 мкм). Отсюда следует, что селенид индия наряду с селенидом галлия является перспективным материалом для нелинейных преобразований лазерных излучений в среднем ИК-диапазоне. Более того, в сравнении с кристаллом GaSe, селенид индия обладает большей областью

Таблица
Зависимость значений ренормализованной ширины запрещенной зоны GaSe от плотности возбуждения.

F Мдж/см ²	ΔT/T при Δt=0	Δα, см ⁻¹ при Δt=0	(1)N _{max} × ×10 ⁻¹⁷ (см ⁻³)	(2)N _{max} × ×10 ⁻¹⁷ (см ⁻³)	E _{g(рен)} (эВ)	ΔE=E _{g(0)} - -E _{g(рен)}
0.01	0.062	0.27	0.17	0.17	2.001	0.010
0.10	0.86	0.37	1.7	2.9	1.998	0.022
1.1	0.40	1.72	1.8	4.6	1.995	0.025
2.8	0.58	2.50	4.7	9.3	1.987	0.033
4.75	0.80	3.45	7.9	20.3	1.978	0.042
7.7	0.94	4.05	13.0	34.0	1.969	0.051
9.1	0.75	3.23	15.0	38.0	1.965	0.055

прозрачности 1-22 мкм, что позволяет надеяться на перспективу использования кристаллов этого соединения при решении прикладных задач нелинейной оптики в более длинноволновой области спектра.

С целью обобщения приведенных выше результатов был проведен анализ связи оптических свойств сложных стеклообразных халькогенидов $V_2O_5 - TeO_2$, $V_2O_5 - Me_2O - TeO_2$ ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs$) с их структурой и составом [13,14]. Результаты измерений спектров ИК-пропускания стекол и их спектры пропуска-

ния в видимой области спектра показали смещение длин волн соответствующих максимумов отражения и пропускания с ростом содержания модификатора и с переходом к более тяжелым окислам щелочных металлов. Сделано предположение, что это смещение может быть связано с увеличением числа полиэдров с более длинными расстояниями $Te-O$ и металл-кислород, входящих в металло-теллуриокислородную группировку.

- [1] Г.Б. Абдуллаев, Л.А. Кузевский, А.М. Прохоров, А.Д. Савельев, Э.Ю. Салаев, В.В. Смирнов. Письма в ЖЭТФ, т.16, №3, с.130-133, 1972.
- [2] Г.Б. Абдуллаев, Э.Ю. Салаев, В.М. Салманов. В сб. Баку, Эльм, с. 137, 1979.
- [3] К.Р. Аллахвердиев, Дж. Камасел, Г. Курч, Н. Мустафаев, М. Тагиев, Э.Ю. Салаев, К. Зиберт. Письма в ЖЭТФ, т. 51, в. 3, с. 145-147, 1990.
- [4] Н.Г. Басов, О.В. Богданкевич, Л.Н. Печенов, Г.Б. Абдуллаев, Г.А. Ахундов, Э.Ю. Салаев. ДАН СССР, т.161, №5, с. 1059-1063, 1965.
- [5] R. Zimmermann, K. Kilian, W.D. Kraeft, D. Kremp, G. Ropke. Phys. Stat. Sol., vol (b)90, №1, p. 175-179, 1978.
- [6] P. Vashista, R.K. Kolia. Phys. Rev., vol B25, №10, p. 6492-6495, 1982.
- [7] C. Klingshörn. Festkörperprobleme: Advanced in Solid State Physics; vol. 30, p. 335-357, 1990.
- [8] M.M. Islam, E. Ippen, E.G. Burkhardt, J. Appl. Phys. vol. 59, №8, p. 2619-2628, 1986.
- [9] S. Erkos, K. Allahverdi, Z. Ibragim. Conf. Podborn, Universitet of Germany, May, p. 10, 1993.
- [10] N.M. Gasanly, B.M. Javadov, V.I. Tahirov and E.A. Vinogradov. Phys. Stat. Sol., V(b) 89, № 1, p. 43-48, 1978.
- [11] T. Dahinten, U. Plodereder, A. Seilmeier, K.L. Vodopyanov, K.R. Allahverdiev, Z.A. Ibrahimov. J. of Quantum Electronics, v.29, № 7, p.2245-2250, 1993.
- [12] K. Allahverdiev, N. Ahmedov, Z. Ibrahimov, K. Lothar, D. Haaret. Sol. Stat. Commun. vol. 93, № 2, p. 147-150, 1995.
- [13] Z.A. Ibrahimov, Ch.O. Qajar. Physics of Multicomponents: Satellite Conference of the XXX annual meeting of the Crupen Hoch Pressure Rasench Cruoup. Azerb. Resp. Baku, p. 4, 1992.
- [14] Z.A. Ibrahimov, Ch.O. Qajar, K.R. Allahverdiyev. Turkish journal of Physics, vol. 17, №8, p. 623-627, 1993.

Z.A. Ibrahimov

BİR NEÇƏ KRİSTALLİK VƏ ŞÜAYABƏNZƏR YARIMKEÇİRİCİ XALKOGENİDLƏRİN OPTİK XASSƏLƏRİ VƏ QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Məqalədə kristallik ($GaSe$ və $InSe$) və şüayabənzər ($V_2O_5 - TeO_2$, $V_2O_5 - Me_2O - TeO_2$) yarımkəçirici xalkogenidlərin xətti, statik və dinamik rejimdə qeyri-xətti optik xassələri və həmçinin bu xassələrin quruluş xüsusiyyətləri ilə qarşılıqlı əlaqəsi öyrənilmişdir. Tədqiqatlar infra qırmızı, işığın kombinasiyon sopolənməsi və elektron paramaqnit rezonans üsulları və bir neçə femtosaniyə tezliyə malik lazer şüaları generasiya edən mənbələrdən istifadə etməklə aparılmışdır.

Z.A. Ibrahimov

PECULIARITIES OF OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME CRISTALLIC AND GLASSY SEMICONDUCTORS OF CHALKAGENIDES

In the present paper the results of researches of linear and nonlinear optical properties of the some crystalline ($GaSe$ and $InSe$) and glassy ($V_2O_5 - TeO_2$, $V_2O_5 - Me_2O - TeO_2$) chalcogenides and their connection with structural features in a static and dynamic regimes are discussed. The researches have been done by methods IR-, KR- and EPR- spectroscopy with use of laser sources of radiation capable to generate pulses by a duration in some tens of femtoseconds.

Редактор: Ю.М. Сеидов