

ЭФФЕКТ НАСЫЩЕНИЯ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ GaSe ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

А.Г. КЯЗЫМ-ЗАДЕ, А.А. АГАЕВА, В.М. САЛМАНОВ

Бакинский Государственный Университет

370145 Баку, Азербайджан

ул. З. Халилова 23,

Yüksək optik həyəcanlaşmada GaSe kristallarının fundamental udma kənarında lazer şüalarının qeyri-xətti optik udılması təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir. Işığın udma əmsalının azalması və eyni zamanda udma kənarının spektrin yüksək enerjili oblastına tərəf sürüşməsi yüksək optik həyəcanlaşmada energetik səviyyələrin dolması ilə izah olunur. Udma əmsalının dəyişməsinin təcrübi qiyməti nəzəri hesablamalarla uyğunluq təşkil edir. Kramers-Kronik münasibətinə əsasən sındırma əmsalının dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Alınan nəticələr GaSe kristalları əsasında yarımkeçirici lazerlərin hazırlanmasına imkan verir.

Экспериментально исследовано нелинейное поглощение света в кристаллах GaSe в области фундаментального поглощения при высоких уровнях оптического возбуждения. Просветление края полосы поглощения, с одновременным его сдвигом в высокоэнергетическую область спектра, может быть объяснено заполнением энергетических зон при высоких уровнях оптического возбуждения. Экспериментальное значение изменения коэффициента поглощения находится в хорошем согласии с теоретически вычисленными значениями. На основании соотношения Крамерса-Кронига по изменению коэффициента поглощения определено изменение показателя преломления GaSe. Показано, что наблюдаемый эффект насыщения зон позволяет на основе кристаллов GaSe создать полупроводниковый лазер.

The nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge for high excitation intensities has been investigated experimentally. The bleaching of band-edge absorption which manifests itself as an apparent blue shift of the absorption edge can be interpreted on the base of bandfilling nonlinearities. The obtained experimentally change in the absorption coefficient ($\Delta\alpha$) is in good agreement which is calculated theoretically. In the base of Kramers-Kronig relation the change in refractive index (Δn) is defined by ($\Delta\alpha$). It is shown that the observed negative absorption change in GaSe crystal is the basis of optical amplification and the semiconductor laser.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в полупроводниках при высоких уровнях оптического возбуждения генерируется большое количество электронно-дырочных пар. Так как электроны и дырки являются фермионами, то согласно принципу Паули на каждом квантовом состоянии может быть не более двух электронов с разными спинами ($\pm 1/2$). Занятые носителями состояния являются, как бы конечными состояниями в процессе оптического поглощения. Согласно принципу минимизации энергии, носители в квазиравновесии заполняют зоны начиная от дна, поэтому сперва заполняются наименьшие энергетические состояния. В результате этого окрестности зоны проводимости заполняются электронами, а потолок валентной зоны дырками. Заполнение зон, в конечном итоге приводит к нелинейному поглощению в области края полосы поглощения.

В данной работе экспериментально исследуется нелинейное поглощение света в области фундаментального поглощения. Показано, что наблюдаемый сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область спектра при высоких уровнях оптического возбуждения имеет важное значение для лазерной техники, ибо на основе этого явления могут быть созданы полупроводниковые лазеры на основе кристаллов GaSe.

Слоистые кристаллы GaSe благодаря особенностям структуры и химических связей обладают уникальными физическими свойствами. Структура этих кристаллов состоит из последовательно упакованных слоев, каждый из которых содержит четыре плотно связанных атомных плоскостей Se-Ga-Ga-Se. Связь между слоями является слабая Ван-дер-Ваальсовая, тогда как вдоль слоев

доминирует ковалентная связь. Слабая Ван-дер-Ваальсовая связь между слоями позволяет осуществить скол вдоль плоскости спайности и получить образцы с толщинами вплоть до доли микрона с естественными зеркальными поверхностями. Сравнительно небольшое значение коэффициента поглощения ($\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) позволяет работать с резонаторами длиной $\sim 10 \text{ мкм}$. Край полосы поглощения этих кристаллов обусловлен экситонными переходами. Большая энергия связи экситонов ($E_{\text{экс}} \sim 20 \text{ мэВ}$) позволяет вести оптические и люминесцентные исследования даже при комнатной температуре. Ширина запрещенной зоны GaSe ($E_g \sim 2,02 \text{ эВ}$) находится в области диапазона частот генерации большинства лазеров, работающих в видимой и ближней инфракрасной диапазонах спектра (YAG:Nd³⁺, Ar, He-Ne, Rb лазеры, жидкостные лазеры на красителях и т.д.). Благодаря большой нелинейной восприимчивости и большим разнообразием механизмов нелинейности показателя преломления и коэффициента поглощения в кристаллах GaSe удалось обнаружить и исследовать ряд нелинейных оптических явлений [1-6].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена. Образцы относились к ϵ -модификации, имели гексагональную структуру и обладали p-типом проводимости. Образцы с толщинами $10 \div 50 \text{ мкм}$ и геометрическими размерами $3 \times 3 \text{ мм}$ были изготовлены путем скалывания из крупных слитков (перпендикулярно к оптической оси-c). Согласно холловским измерениям концентрация и подвижность носителей тока в направлении, параллельном оптической оси-c при комнатной температуре составляли $p = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = (20 \div 30) \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

В качестве источника излучения был использован импульсный лазер на красителе Родамин 6G (PRA, LN-107), накачка которого осуществлялась азотным лазером (PRA, LN-1000). Область перестройки длины волны излучения $\lambda=594-643\text{нм}$, ширина линии генерации во всем диапазоне $\sim 0,4\text{А}^\circ$. Мощность импульса составляла $12\text{МВт}/\text{см}^2$ при длительности импульса 3нс с частотой повторения $\sim 20\text{Гц}$. Интенсивность лазерного излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных фильтров. Спектры пропускания были получены перемещением светофильтров из передней части образца к задней части и одновременной проверкой воспроизводимости результатов в области прозрачности. Импульсы лазерного света, прошедшего через плоско-параллельные образцы регистрировались с помощью силиконового фотодиода (пригодного для использования такого сорта лазерных измерений). Выход сигнала подавался в нестационарную цифровую систему, которая включала в себя запоминающий осциллограф (Le Croy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8).

3.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены спектры поглощения кристаллов GaSe при низких (кривая 1) и высоких (кривая 2) уровнях оптического возбуждения. Как видно из рисунка, при высоких уровнях возбуждения происходит уменьшение поглощения около запрещенной зоны и одновременно сдвиг края полосы поглощения в сторону высоких энергий. Изменение коэффициента поглощения ($\Delta\alpha$) было найдено прямым вычитанием кривых 1 и 2, результаты которого представлены на рис.1б. Видно, что максимальное изменение поглощения имеет место в непосредственной близости от запрещенной зоны.

По нашему мнению, наблюдаемое нелинейное поглощение около запрещенной зоны может быть обусловлено эффектом оптического насыщения в GaSe, т.е. электроны и дырки, генерированные лазерным светом, в результате быстрой релаксации до термического распределения, блокируют дальнейшее поглощение на краю полосы поглощения. Это приводит к просветлению края поглощения и его сдвигу в сторону высоких энергий.

Заполнение состояний электронами и дырками определяется так называемым фактором заполнения[7]:

$$A(\epsilon) = 1 - f_c(\epsilon) - f_h(\epsilon) \tag{1}$$

здесь f_c и f_h являются функциями Ферми для электронов и дырок, соответственно. Фактор заполнения означает, что между валентной зоной и зоной проводимости имеет место переход ($v \rightarrow c$), валентная зона заполнена электронами ($\sim f_v$), зона проводимости пустая ($\sim 1 - f_c$). Интенсивность перехода пропорциональна их произведению

$$A_{v \rightarrow c} = f_v (1 - f_c) \tag{2}$$

Интенсивность обратного перехода (т.е. переход зона проводимости - валентная зона ($c \rightarrow v$), описывающая рекомбинацию носителей)

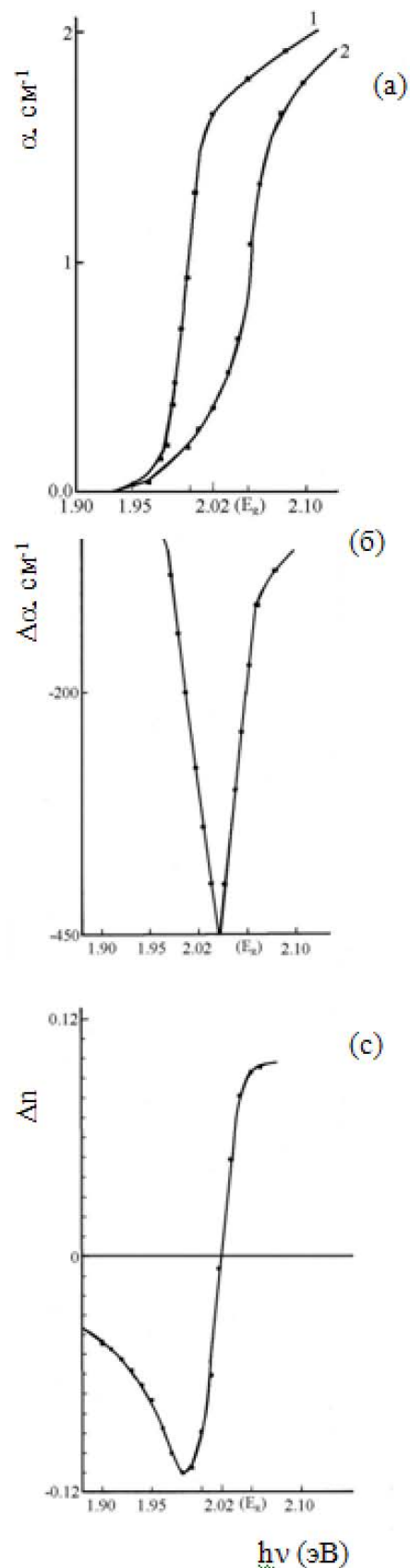


Рис.1. (а) спектры поглощения кристаллов GaSe при низких ($3,5 \text{ МВт}/\text{см}^2$, кривая 1) и высоких ($12\text{МВт}/\text{см}^2$, кривая2) интенсивностях возбуждения; (б) изменение коэффициента поглощения ($\Delta\alpha$); (с) изменение показателя преломления (Δn).

$$A_{c \rightarrow v} = f_c (1 - f_v) \quad (3)$$

Вычитая уравнение (3) из (2), и, используя $f_v = 1 - f_h$, получим (1).

Как известно, Ферми функция может изменяться только между 0 и 1, где 0 означает, что вероятность заполнения равна нулю и 1 указывает, что состояние заполнено полностью. Когда оба f_c и f_h равны нулю (т.е. для невозбужденного полупроводника), A становится равным единице и все состояния способны для оптического поглощения. Для высоких плотностей носителей, f_c и f_h отличны от нуля, и при достаточно высокой плотности существует энергия, для которой сумма обеих Ферми функции равна единице, т.е. $A=0$; это имеет место для энергии равной

$$\varepsilon = \mu_c + \mu_h = \mu_{хп}. \quad (4)$$

т.е. сумме квазихимических потенциалов электронов и дырок (см. рис.2.). Исчезновение фактора заполнения указывает, что полупроводник является прозрачным для этой частоты, оптическое поглощение «просветляется» до нуля. Для высокой плотности носителей, $f_c + f_h > 1$ для $\varepsilon < \mu_{хп}$. В этом случае $A(\varepsilon) < 0$ и оптическое поглощение становится отрицательным.

Действительно, из рис.1б, видно, что изменение поглощения ($\Delta\alpha$) при этом становится отрицательным. Как видно из формулы Бугер - Ламберта, отрицательное

поглощение приводит к усилению света прошедшего через образец

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5)$$

Для $\alpha < 0$, интенсивность прошедшего света больше, чем интенсивность падающего. Это оптическое приращение является предпосылкой создания полупроводникового лазера на основе кристаллов GaSe.

Экспериментально найденные значения ($\Delta\alpha$) были сопоставлены с теоретическими. Согласно [8] изменение коэффициента поглощения можно вычислить по формуле

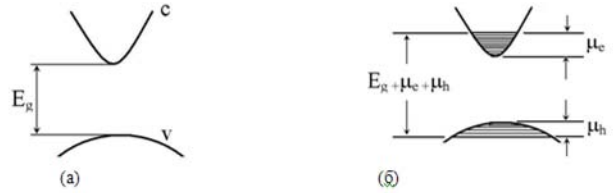


Рис.2. Схематическое представление оптической нелинейности, обусловленное эффектом заполнения зон в полупроводнике: (а) зонная диаграмма полупроводника в отсутствие электронно-дырочных пар, (б) зонная диаграмма полупроводника при большой плотности электронно-дырочных пар.

$$\Delta\alpha(\hbar\omega) = -\alpha_0(\hbar\omega) 2^{1/2} \left(\frac{\pi\hbar}{k_B T}\right)^{3/2} \left[n_e m_e^{-3/2} \exp(-\Delta E_c / k_B T) + n_h m_h^{-3/2} \exp(-\Delta E_v / k_B T) \right] \quad (6)$$

где

$$\Delta E_c = (\hbar\omega' - E'_g) / (1 + m_e / m_h) \quad (7)$$

$$\Delta E_v = (\hbar\omega' - E'_g) / (1 + m_h / m_e) \quad (8)$$

$\alpha_0(\hbar\omega')$ - коэффициент поглощения при низких уровнях возбуждения для фотона с энергией ($\hbar\omega'$), m_e - эффективная масса электрона, m_h - эффективная масса дырки, n_e и n_h - концентрация свободных электронов и свободных дырок, соответственно. E'_g - перенормированная запрещенная зона, которая следует от обменного и корреляционного эффекта при высоких плотностях [9]. Зная величины $m_e = 0,3m_0$, $m_h = 0,2m_0$ [10] и вычислив значения n_e , n_h , E'_g , ΔE_c , ΔE_v из формул (4)-(11) работы [11], на основании формулы (6) найдем, что относительное изменение $\frac{\Delta\alpha \cdot 100\%}{\alpha_0}$ для GaSe составляет ~12%.

Это значение близко к экспериментально найденному значению, которое составляет 15%. Незначительная разница между теоретическими и экспериментальными результатами может быть обусловлена тем фактом, что в формуле (6) не учитывается экситонное взаимодействие,

хотя в широкозонных полупроводниках, таких как GaSe, кулоновский электронно-дырочный корреляционный эффект должен быть учтен. Учет экситонного взаимодействия в конечном итоге приведет к более точному определению нелинейного поглощения.

Эффект насыщения зон наряду с нелинейным поглощением ведет также к сильной зависимости показателя преломления GaSe от интенсивности света. На основе соотношения Крамерса – Кронига, зная изменение коэффициента поглощения ($\Delta\alpha$), можно определить изменение показателя преломления (Δn) для энергии фотонов $\hbar\omega$ [12]

$$\Delta n(\hbar\omega) = \frac{hc}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\hbar\omega')}{(\hbar\omega')^2 - (\hbar\omega)^2} d(\hbar\omega') \quad (9)$$

Подставляя в экспериментально найденные значения $\Delta\alpha$ (см. рис.1б) в формулу (9), определим Δn , результаты которого приведены на рис.1в. Как видно из рисунка изменение показателя преломления ведет к нелинейным эффектам: $\Delta n(\omega)$ отрицательно при частотах меньших, чем край полосы поглощения и положительно в высокоэнергетической области. Отрицательное изменение показателя преломления под действием лазерного света относится к самодефокусирующим оптическим нелинейностям, тогда как положительные значения $\Delta n(\omega)$ в высокоэнергетической области запрещенной зоны

соответствует самофокусирующим оптическим нелинейностям.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наблюдаемое в слоистых кристаллах GaSe нелинейное поглощение в области фундаменталь-

ного поглощения обусловлено эффектом насыщения зон. Изменение коэффициента поглощения и связанное с ним изменение показателя преломления в GaSe дает возможность создания на их основе полупроводниковых лазеров.

-
- [1]. *E. Bringuier, A. Bourdon, N. Piccioli, A. Chevy*, Phys. Rev. B 49, 16971 (1994).
- [2]. *M. May, S. Debrus, K. Zakrzewska, H. Benisty, A. Chevy*, J. Opt. Soc. Amer. B14, 1048 (1997).
- [3]. *В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь*, Письма в ЖЭТФ 23, 13 (1997).
- [4]. *L. E. Rumanev, A.M. Olmstead, F.S. Ohuchi*, J. of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer structures 16, 977 (1998).
- [5]. *M. Caraman, E. Cuculescu, I. Evtodiev*, J. Optoelectronics and Advanced Materials 7, 805 (2005).
- [6]. *W. Shi, Y.J. Ding*, Opt. Lett. 30, 1861 (2005).
- [7]. *М.К. Керимов, А.Ш. Мехмиев, В.М. Салманов* «Современная оптика полупроводников» Изд. Элм, Баку, 2006г., стр. 298.
- [8]. *A. Miller, G. Parry, R. Daley*, IEEE J. Quantum Electron. QE-20, 710 (1984).
- [9]. *P. Vashista, R.K. Kalia*, Phys. Rev. B 25, 6492 (1982).
- [10]. *R. Minder, G. Ottaviani, C. Canali*, J. Phys. Chem. Solids 37, 417 (1976).
- [11]. *F.E. Hilinski, P.A. Lucas, Ying Wang*, J. Chem. Phys. 89, 3435 (1988).
- [12]. *N. Peyghambarian, S.W. Koch, A. Mysyrovicz* «Introduction to Semiconductor optics», Series in Solid State physical Electronics, New Jersey, 1993, p. 325.

Daxil olunub: 01.07.2007