

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт физики

Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

Нелинейные оптические свойства полупроводниковых стекол

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4022 группы
направления 03.03.02 «Физика»
Института физики

Гусева Данилы Александровича

Научный руководитель

профессор, д. ф.-м. н.

должность, уч. степень, уч. звание

Е. А. Романова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой общей, теоретической
и компьютерной физики

д. ф.-м. н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

В. М. Аникин

инициалы, фамилия

Саратов 2023 год

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В 1954 г. физики Б.Т. Коломиец и Н.А. Горюнов открыл новый класс полупроводниковых веществ – халькогенидные стеклянные полупроводники. Халькогенидное стекло – это стекло, содержащее в своем составе один или несколько элементов – халькогенов (элементы 16-й группы таблицы Менделеева, к которым относятся кислород, сера, селен, теллур, полоний и ливерморий). Халькогенидные стекла изготавливают на основе соединений халькогенов с элементами четвертой, пятой и шестой групп периодической системы Д. И. Менделеева — Ge, P, As, Sb, S, Se, Te. Типичными соединениями этих стекол являются системы Ge-S, Ge-Se, As-S, As-Se, Ge-As-Se, Ge-Se-Te, As-Se-Te.

В последние годы халькогенидные соединения находят широкое применение в коммутационных устройствах, нелинейной оптике и в качестве стеклообразующих полупроводников. В настоящее время в России разработаны физико-химические основы и способы получения серы, селена, теллура и мышьяка с низким содержанием газообразующих примесей в виде взвешенных частиц. Полученные таким образом халькогенидные стекла характеризуются более высокой степенью чистоты, а оптические волокна имеют меньшие оптические потери по сравнению с зарубежными.

В разработанных стеклах минимальное содержание примесей в 10-100 раз ниже, чем в зарубежных аналогах. Минимальные оптические потери в стеклянных волокнах системы мышьяк-сера в 10-20 раз меньше, а в стеклах системы мышьяк-селен-теллур в 2-10 раз меньше потерь в волокнах зарубежного производства. Оптическая нелинейность халькогенидных стекол на несколько порядков выше, чем у оксидных стекол. Механическая прочность на изгиб в 2 раза выше, чем у зарубежных аналогов. В лабораторных и промышленных условиях такие стекла получают путем сплавления компонентов (элементов с добавками аурипигмента) в вакуумные ампулы из кварцевого стекла (опорожняемые до давления $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. и запаивающиеся).

Кристаллизационная способность халькогенидных стекол изменяется, как и у всех типов стекол, в соответствии с диаграммой состояния системы. Наличие кристаллических включений и качество стекол по прочности и пузырькам контролируют просмотром в инфракрасном микроскопе. Для этих стекол, как и для оксидных стекол, существуют разные режимы отжига, дающие заданные значения показателя преломления. В Институте химии особо чистых веществ РАН, Нижний Новгород, усовершенствована технология получения халькогенидных стекол с низким содержанием кислорода. В России также исследуется влияние примесей водорода и углерода на оптические потери в стеклах систем As-S и As-Se. Разработаны физико-химические основы, а также методы получения высокочистых стекол систем As-S, As-Se, Ge-As-Se. Получены образцы стекла с минимальным содержанием газообразующих примесей. Разработан метод получения

световодов и халькогенидных стекол с рекордно низкими (25–100 дБ/км) оптическими потерями в среднем ИК-диапазоне. Преимущества халькогенидных стекол заключаются в следующем: относительно широкая область стеклования, высокая влагостойкость, высокая стойкость и многие другие.

Область применения халькогенидных стекол очень разнообразна. Применяются для пропускания излучения среднего ИК-диапазона в приборах и приборах для аналитической спектроскопии, технологических, экологических сред; низкотемпературная пирометрия и тепловидение. Также широко используются волоконные световоды для ИК-приборов (медицинских, технологических, экологических). Халькогенидные стекла рассматриваются как перспективный прозрачный материал для волоконно-оптических кабелей в инфракрасном диапазоне спектра. Следовательно, акцент при изучении полупроводниковых халькогенидных стекол делается на их полупроводниковых электрических свойствах, характеристиках селективного оптического поглощения и фотоэлектрических свойствах в определенных диапазонах частот. Халькогенидные стекла являются перспективным материалом для создания нелинейно-оптических устройств информационных сетей. Однако оптическая нелинейность некоторых составов стекол изучена недостаточно. Для таких исследований необходимо изучать свойства стекол вблизи края основной полосы поглощения.

Цель выпускной квалификационной работы состоит в том, чтобы по результатам измерений спектров пропускания и отражения образца халькогенидного стекла системы Ga-Ge-As-Se в двух ортогональных поляризациях установить, зависят ли коэффициент поглощения и показатель преломления образца вблизи края полосы фундаментального поглощения стекла от поляризации излучения, а также определить параметры, характеризующие край полосы фундаментального поглощения стекла.

Задачи работы:

1. Изучить структурные особенности халькогенидных стекол и их оптические свойства.
2. Ознакомиться с методикой определения параметров, характеризующих край полосы фундаментального поглощения халькогенидного стекла.
3. Рассчитать спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления по измеренным спектрам пропускания и отражения стекла системы Ga-Ge-As-Se в ортогональных поляризациях в области длин волн 0.5 -1.5 мкм.
4. Определить ширину оптической запрещенной зоны и параметр области Урбаха по спектрам поглощения, полученным для измерений в ортогональных поляризациях.
5. Рассчитать величину нелинейного показателя преломления в спектральной области далеко от края полосы фундаментального поглощения

Структура ВКР. Выпускная квалификационная работа (ВКР) содержит введение, 4 раздела, заключение, список использованных источников из 26 наименований. Общий объем работы – 36 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, определена цель работы.

В разделе 1 дается общая характеристика халькогенидных стекол как некристаллических полупроводников, их зонной структуры, электронных и оптических свойства. Рассмотрена этимология термина «халькогены», отмечен широкий диапазон прозрачности этих стекол в инфракрасной области спектра и большие значения линейного показателя преломления. И кроме того, из всех оптических стекол халькогенидные стекла имеют самый высокий нелинейный отклик третьего порядка (значения постоянной Керра n_2 для них на 2-3 порядка выше, чем для плавленого кварца).

В разделе 2 приводятся результаты измерения спектров пропускания и отражения образцов халькогенидных стекол.

Изучение оптических свойств халькогенидных стекол проводилось на установке Perkin Elmer Lambda 950 (производитель: Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc., США) – прецизионном спектрофотометре, работающем в ультрафиолетовом, наблюдаемом и ближнем инфракрасном диапазонах (175–3 300 нм), с двумя детекторами: фотоумножителем и термостабилизированным детектором PbS.

В эксперименте использовался эталонный образец халькогенидного стекла состава As_2S_3 , для которого известны параметры, характеризующие край полосы фундаментального поглощения. В данной работе эти параметры определялись по результатам измерений с неполяризованным светом. Образец халькогенидного стекла состава $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}$ облучали светом в двух ортогональных поляризациях. Оба образца были приготовлены по стандартной методике сплавления исходных материалов высокой чистоты в ампуле из кварцевого стекла. Синтез стекла осуществляли в качающейся муфельной печи. Для затвердевания расплавленного стекла ампулу погружали в емкость с жидким металлическим сплавом и затем отжигали при необходимой для каждого состава температуре. Образцы стекла в виде тонких дисков были вырезаны из цилиндрических стеклянных стержней и отполированы с обеих сторон до шероховатости поверхности 0,25 мкм.

Толщина полученных образцов составляла 0,66 мм для сульфида мышьяка и 2 мм для стекла $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}$. Для измерения спектров пропускания и отражения каждого образца использовалась приставка с интегрирующей сферой. Перед каждой серией экспериментов спектрофотометр калибровали по запатентованному стандарту. Измеренные спектры пропускания и отражения образцов показаны на рис. 1 и 2.

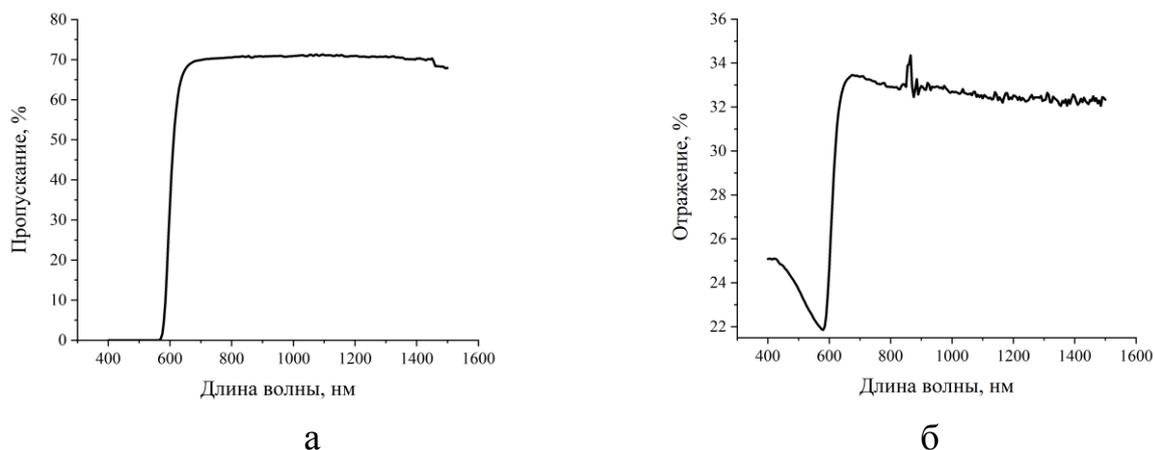


Рисунок 1. Спектры пропускания и отражения образца стекла состава As_2S_3 при облучении неполяризованным светом

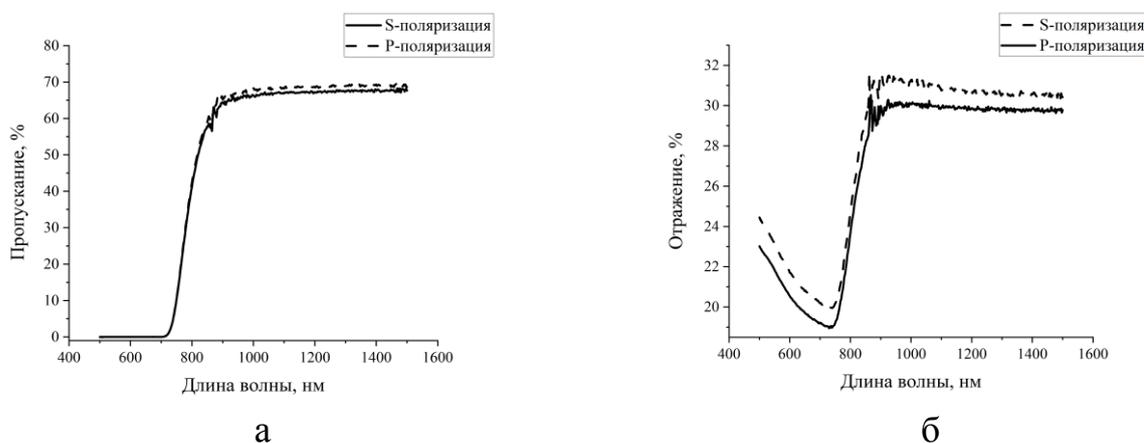


Рисунок 2. Спектры пропускания и отражения образца стекла состава $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}$ при облучении поляризованным светом

На рисунке 2, построенном по результатам измерений, видно, что в области малых оптических потерь (длины волн более 800 нм) пропускание выше для измерений с р-поляризацией, а отражение, наоборот, для измерений с s-поляризацией.

Полученные спектральные зависимости пропускания и отражения в работе использовались для определения параметров, характеризующих край полосы основного поглощения стекла.

В разделе 3 представлены результаты теоретического расчета коэффициентов пропускания и отражения пластин из халькогенидных стекол, дисперсии показателя преломления. Рассмотрена также методика определения параметров края полосы фундаментального поглощения.

В разделе 4 представлены результаты определения параметров края полосы фундаментального поглощения халькогенидных стекол. В графическом виде они отражены на рисунках 3–7.

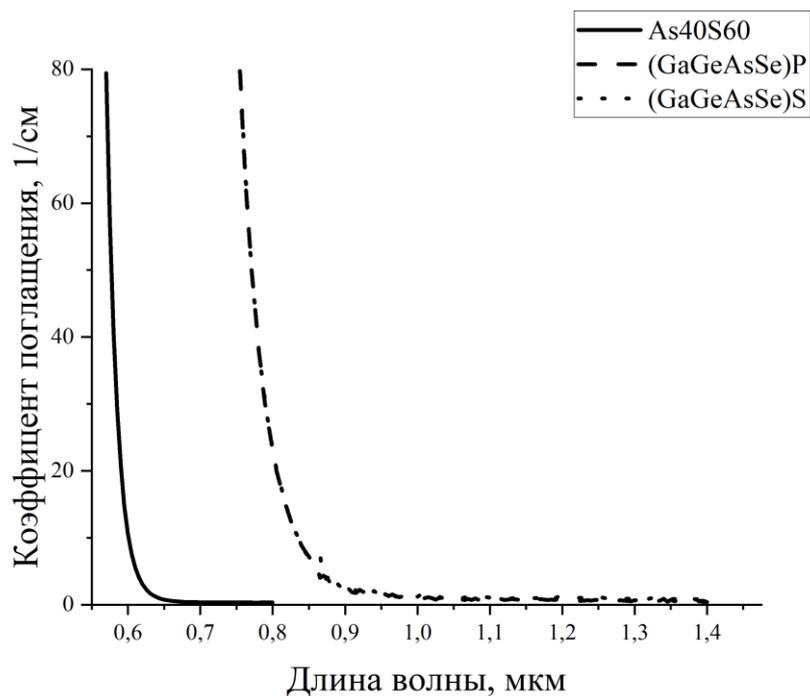


Рисунок 3 - Коэффициент поглощения стекол состава As_2S_3 (сплошная линия) и $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}$ (р-поляризация – штриховая линия), (s-поляризация – пунктирная линия)

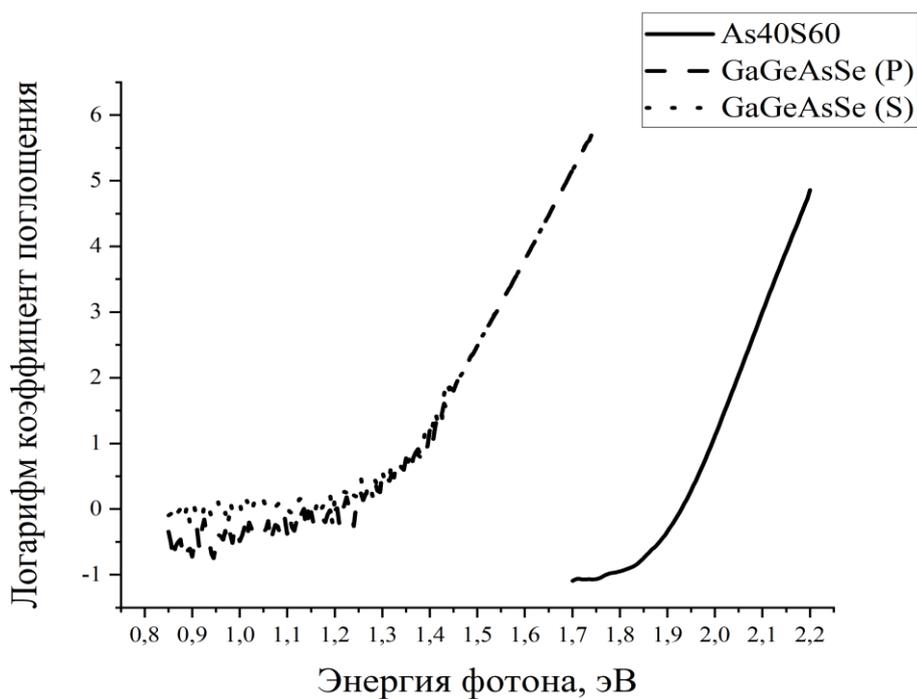
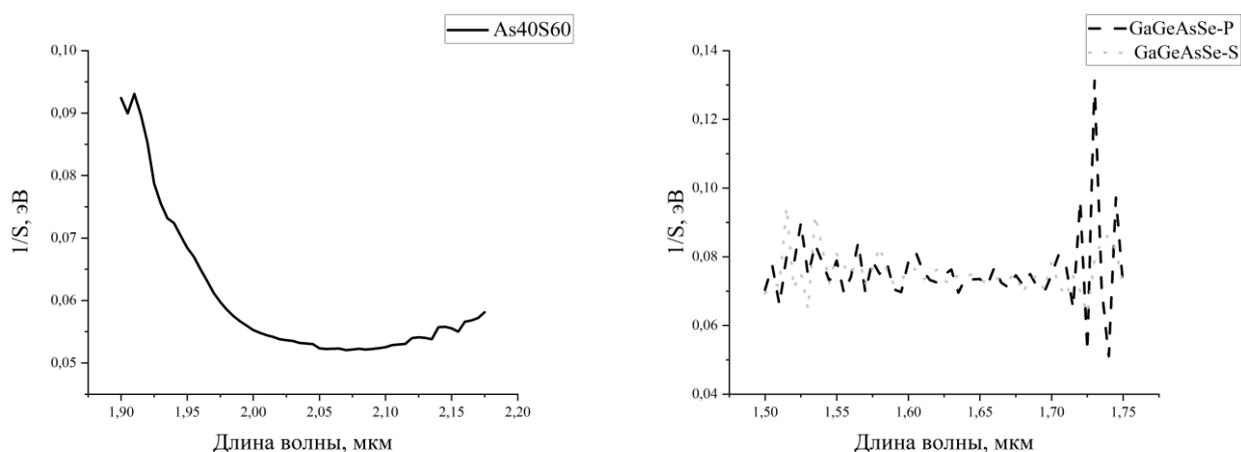


Рисунок 4 - Логарифм коэффициента поглощения стекол состава As_2S_3 (сплошная линия) и $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}$ (р-поляризация – штриховая линия), (s-поляризация – пунктирная линия)

На рисунке 4 видно, что в области Урбаха зависимость логарифма показателя поглощения $\ln(\alpha)$ от энергии фотона является линейной. Для образца $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ линейные участки зависимости, полученные по результатам измерений с разной поляризацией совпадают, а в области слабого поглощения ($h\nu < 1.4$ эВ) кривая для р-поляризации лежит ниже кривой для s-поляризации.

Для расчета параметра Урбаха E_U определялся наклон прямолинейных участков зависимости $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ в области Урбаха. Этот наклон определяется производной $s(h\nu) = d(\ln(\alpha))/d(h\nu)$, а согласно теории, $s(h\nu) = 1/E_U$. Если бы зависимость $\alpha(h\nu)$ в области Урбаха была строго экспоненциальной, величина s имела бы постоянное значение. Рассчитанная зависимость величины s^{-1} от энергии фотона (рисунок 5) показывает, что зависимость $\alpha = f(h\nu)$ в области Урбаха не является строго экспоненциальной.



а б
Рисунок 5. Зависимость величины $1/s$ от энергии фотона

Значения E_U , рассчитанные по наклону прямых участков на рисунке 4 и представленные в Таблице, соответствуют минимумам функции s^{-1} на рисунке 5, где флуктуации в зависимости $s^{-1} = f(h\nu)$ малы. По мере уменьшения частоты и приближения к области слабого поглощения флуктуации в области Урбаха растут. Далее была рассчитана величина E_g по уровню поглощения $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ (таблица).

Таблица. Параметры, характеризующие край полосы фундаментального поглощения

Состав стекла	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Параметр Урбаха, E_U , эВ	Энергия фотона, E_g^u , эВ
As_2S_3	2.30687	0.052	2.187
$\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ (P)	1.99198	0.073	1.757
$\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ (S)	1.99698	0.073	1.762

Значения параметров, полученных для сульфида мышьяка соответствуют значениям, известным из литературы, что подтверждает точность используемого метода.

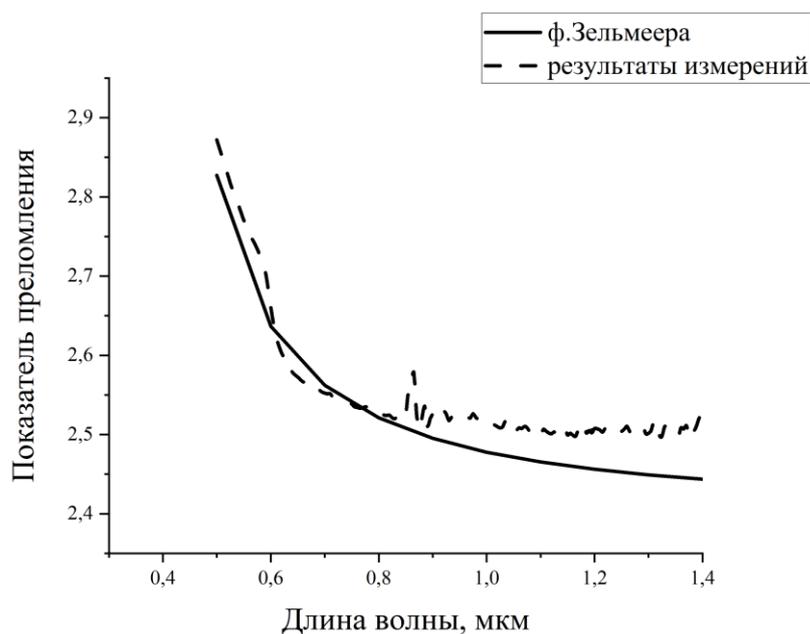


Рисунок 6 – Спектральная зависимость показателя преломления образца AsS, рассчитанная по формуле Зельмеера (сплошная линия) и по результатам измерений. Для стекла состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ кривые, полученные при облучении образца светом в двух ортогональных поляризациях, имеют близкие значения (разница менее 2%) и совпадают в области длин волн более 1.4 мкм (рисунок 7)

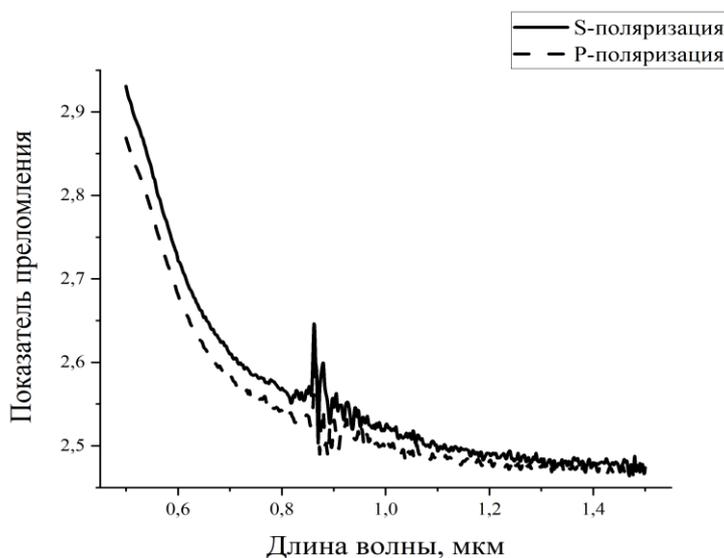


Рисунок 7. Спектральная зависимость показателя преломления образца $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$, полученная для измерений со светом ортогональных поляризаций

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В выпускной квалификационной работе по результатам измерений спектров пропускания и отражения образца халькогенидного стекла $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ в двух ортогональных поляризациях установлены спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления образца вблизи края полосы поглощения основного стекла. Определены параметры, характеризующие край полосы поглощения основного стекла.

В ходе выполнения задач работы были изучены структурные особенности халькогенидных стекол и их оптические свойства; освоена методика определения параметров, характеризующих край полосы фундаментального поглощения халькогенидного стекла; рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления по измеренным спектрам пропускания и отражения стекла состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ в ортогональных поляризациях в области длин волн 0.5 -1.5 мкм; определена ширина оптической запрещенной зоны и параметр области Урбаха по спектрам поглощения.

Для эталонного образца состава As_2S_3 получено хорошее согласие с известными литературными данными, что подтверждает эффективность используемого метода. Для образца состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ спектральные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления, полученные при облучении образца светом s- и p- поляризации, практически совпадают, что указывает на однородность образца и отсутствие в нем кристаллических включений.

Установлено, что нелинейный показатель преломления стекла состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{57}$ почти в 2 раза больше, чем у стекла состава As_2S_3 .

Список использованных источников

- [1] F. Starecki, F. Charpentier, J.-L. Doualan, L. Quetel, K. Michel, R. Chahal, J. Troles, B. Bureau, A. Braud, P. Camy, V. Moizan, and V. Nazabal, «Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of Dy^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ fibers, » Sens. Actuators B Chem. 207, 518–525 (2015).
- [2] E.V. Karaksina, V.S. Shiryaev, A.I. Filatov, A.D. Plekhovich, B.S. Stepanov, A.E. Kurganova, A.V. Nezhdanov, K.V. Sidorenko, Effect of Ge-rich Ga-Ge-Sb-Se glass composition on the optical and thermal properties, Opt. Mater. 104, 109943 (2020)
- [3] V.S. Shiryaev, E.V. Karaksina, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, T.V. Kotereva, A.D. Plekhovich, M.F. Churbanov, A.I. Filatov, Preparation and investigation of $\text{Ga}_x\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{60-x}$ ($x=1\div 5$) glasses, Optical Materials 67, 38-43 (2017).
- [4] A.L. Pele, A. Braud, J.L. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, R. Moncorge, P. Camy, «Wavelength conversion in Er^{3+} doped chalcogenide fibers for optical gas sensors» Opt. Express 23, 4163 – 4172 (2015).

- [5] V. Nazabal, F. Starecki, J.-L. Doualan, P. Němec, P. Camy, H. Lhermite, L. Bodiou, M. L. Anne, J. Charrier, and J.-L. Adam, «Luminescence at 2.8 μm : Er^{3+} -doped chalcogenide micro-waveguide,» *Opt. Mater.* 58, 390–397 (2016).
- [6] L. Bodiou, F. Starecki, J. Lemaitre, V. Nazabal, J.-L. Doualan, E. Baudet, R. Chahal, A. Gutierrez-Arroyo, Y. Dumeige, I. Hardy, A. Braud, R. Soulard, P. Camy, P. Němec, G. Palma, F. Prudenzano, and J. Charrier, «Mid-infrared guided photoluminescence from integrated Pr^{3+} -doped selenide ridge waveguides,» *Opt. Mater.* 75, 109–115 (2018).
- [7] M. C. Falconi, G. Palma, F. Starecki, V. Nazabal, J. Trolès, J.-L. Adam, S. Taccheo, M. Ferrari, and F. Prudenzano, “Dysprosium-doped chalcogenide master oscillator power amplifier (MOPA) for mid-IR emission,” *J. Lightwave Technol.* 35(2), 265–273 (2017).
- [8] Zakery, A. *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications/* A. Zakery, S.R. Elliot // Springer-Verlag. – Berlin. - Heidelberg, New York, Springer Series in Optical Sciences 135, 2007.
- [9] Аморфные полупроводники и приборы на их основе: под ред. Хамакавы Й. М.: Металлургия, 1986.
- [10] Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы — В кн.: Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы - Москва: Металлургия, 1991. — 407 с.
- [11] Мякишев Г. Я., Синяков А. З. Кристаллическая решётка. — В кн.: Мякишев Г. Я., Синяков А. З. Физика. Молекулярная физика. Термодинамика. 10 кл. Профильный уровень: учеб. для общеобразовательных учреждений. — 12-е издание. — М.: Дрофа, 2010. — 349 с. — ISBN 978-5-358-08873-3. — с.276-281.
- [12] Jha A. R. *Solar cell technology and applications.* – Taylor and Francis Group, LLC., 2010. – 280 с.
- [13] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями. — М.: Мир, 1986.— 435 с, ил.
- [14] Таус, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors* /Таус J.// Plenum, London, 1974.
- [15] Ю.С. Кузюткина, Е.А.Романова, В.И.Кочубей, В.С. Ширяев, Особенности линейного и нелинейного оптических откликов халькогенидных стекол систем As-S-Se и As-Se-Te, *Оптика и спектроскопия.* 117(1), 60–66 (2014).
- [16] N. D. Parshina, V. I. Kochubey, E. A. Romanova, M. V. Sukhanov, and V. S. Shiryaev «Optical and electronic properties of Ge-Sb-Ga-Se chalcogenide glasses doped with Tb^{3+} and Dy^{3+} », *Proc. SPIE 12193, Laser Physics, Photonic Technologies, and Molecular Modeling*, 1219304 (29 April 2022); <https://doi.org/10.1117/12.2626345>
- [17] Romanova, S. Korsakova, M. Komanec, A. Velmuzhov, M. Sukhanov, V. Shiryaev, Multimode chalcogenide fibers for evanescent wave sensing in the Mid-IR. *IEEE J. Select.Top. Quantum Electron.* 1–1 (2017).
- [18] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника (1976).
- [19] F. Starecki, N. Abdellaoui, A. Braud, J.-L. Doualan, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, P. Camy, and V. Nazabal, “8 μm luminescence from a Tb^{3+} GaGeSbSe fiber,” *Opt. Lett.* 43(6), 1211–1214 (2018). <https://www.researchgate.net/publication/323558450>
- [20] Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, 1964. - 284 с.
- [21] Slawomir Sujecki, Lukasz Sojka, Zhuoqi Tang, Dinuka Jayasuriya, David Furniss, Emma Barney, Trevor Benson, Angela Seddon "Spatiotemporal modeling of mid-infrared photoluminescence from terbium (iii) ion doped chalcogenide-selenide multimode fibers", *Journal of Rare Earths*, 37(11), 1157-1163 - November 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.03.002>
- [22] E. A. Anashkina, «Design and numerical modeling of broadband mid-IR rare-earth-doped chalcogenide fiber amplifiers,» *IEEE Photon. Technol. Lett.* 30(13), 1190–1193 (2018). <https://www.researchgate.net/publication/325290278>