

УДК 535.544,535.14

ДАУН-КОНВЕРСИЯ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ В НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe:Al В ТГц ДИАПАЗОН

© 2020 г. Д. М. Лубенко^{1, *}, Д. М. Ежов², В. Ф. Лосев¹, Ю. М. Андреев³, Г. В. Ланский³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт мониторинга климатических
и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

*E-mail: lubenkodm@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Исследованы оптические свойства и твердость кристаллов GaSe, GaSe:Al, GaSe:S:Al и GaSe:Al:O для создания эффективных генераторов терагерцового излучения. Легированные кристаллы отличаются от чистого GaSe высокими механическими и оптическими свойствами при определенном уровне легирования. Легирование кислородом позволяет в широких пределах изменять двулучепреломление в терагерцовом диапазоне.

DOI: 10.31857/S0367676520070169

ВВЕДЕНИЕ

Чистые и легированные изовалентными примесями кристаллы GaSe, а также их твердые растворы до допустимых отношений смешения, являются типичными представителями соединений группы III–VI, склонными к формированию кристаллической структуры точечной группы симметрии $\bar{6}2m$ [1]. Имея выраженную слоистость, они характеризуются большой анизотропией оптических свойств [2] и имеют двулучепреломление $B = 0.34$ в основном окне прозрачности 0.62–20 мкм. Они прозрачны также в широкой части терагерцового (ТГц) диапазона от 60 мкм и более. Благодаря неординарно широкой области пропускания, высокому нелинейному коэффициенту $d_{22} = 54 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ и большому двулучепреломлению, чистые, легированные кристаллы GaSe и их твердые растворы используются для генерации ТГц излучения методами нелинейной кристаллооптики с накачкой излучением от ближнего ИК до низкочастотной части ТГц диапазона [3–5]. Однако, слоистая структура и чрезвычайно низкая спайность слоев приводит к низким механическим свойствам, высокой склонности к расслоению и деформациям, что ограничивает область применения лабораторными условиями.

Глубокое легирование (выращивание твердых растворов) изовалентными примесями S, Te и In [6–8] позволяет управлять диапазоном прозрачности, линейными [9, 10] и нелинейными свойствами и, соответственно, условиями фазового синхрониз-

ма, но слабо модифицирует механические свойства. Исследование модификации свойств, прежде всего механических, за счет легирования Al, показало большой разброс полученных данных от исследования к исследованию [11, 12]. Физические свойства кристаллов, легированных одновременно двумя химическими элементами различных групп периодической таблицы Менделеева, не исследовались.

Алюминий [13] и кислород не образуют твердых растворов с GaSe и GaSe:S, и могут являться лишь малой легирующей добавкой. Поэтому в данной работе исследованы оптические свойства кристаллов GaSe:Al, GaSe:S:Al и GaSe:Al:O, как перспективных материалов для преобразователей частоты из окна основного пропускания в ТГц диапазон спектра.

ЛЕГИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕМ КРИСТАЛЛЫ GaSe

В исследовании использованы образцы кристаллов GaSe:Al из тех же буль, что и в предшествующих исследованиях [11, 12, 14]. Их оптические свойства были исследованы с использованием современной аппаратуры: спектрофотометра Agilent Cary 5000 (спектральный диапазон 175–3300 нм), Фурье-спектрометра Simex ФТ-801 (Россия), (спектральный диапазон 470–5700 см^{-1} (21–1.8 мкм), разрешение 0.5 см^{-1} , отношение сигнал/шум не менее 40000 (в диапазоне от 2000–2200 см^{-1}) и ТГц спектрометра с временным раз-

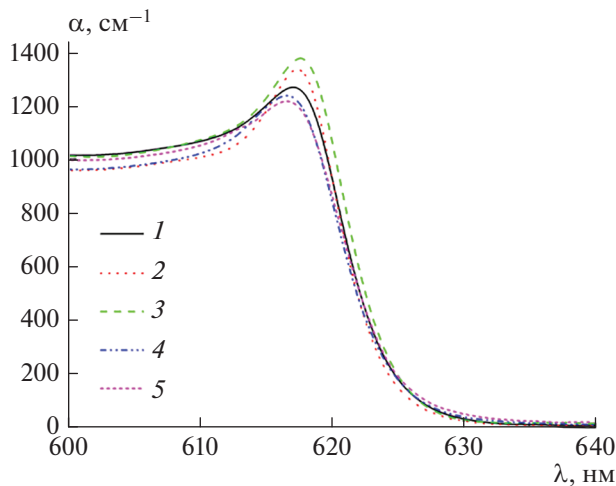


Рис. 1. Определение оптического качества кристаллов по максимальной крутизне коротковолновой границы спектра пропускания: 1 – GaSe, 2 – GaSe:Al (0.01 ат. %), 3 – GaSe:Al (0.05 ат. %), 4 – GaSe:Al (0.2 ат. %), 5 – GaSe:Al (0.5 ат. %).

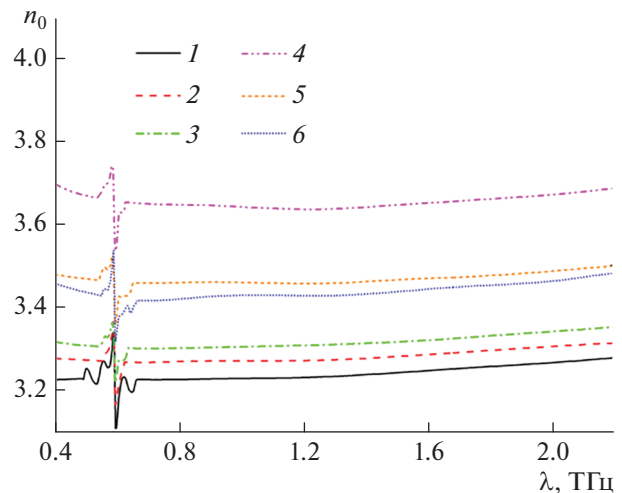


Рис. 2. Спектры фононного поглощения кристаллов GaSe:Al:O: 1 – GaSe, 2 – GaSe:Al 0.01%, 3 – GaSe:Al 0.02%, 4 – GaSe:Al 0.5% : O, 5 – GaSe:Al 0.5%, 6 – GaSe:Al 0.01% : O.

решением Zomega Z-3 (Zomega, США), (спектральный диапазон 0.1–3.5 ТГц).

Проведенные исследования подтвердили, что легирование Al увеличивает твердость кристаллов вплоть до четырехкратного значения, т.е. практически устраняет основной их недостаток. Это происходит из-за образования металлической связи между малоразмерными атомами Al при внедрении их в междоузлия структуры GaSe. При оптимальном легировании установленное уменьшение коэффициента оптических потерь связано с тем, что образование сильных связей Al–Al цепного вида уменьшает количество структурных дефектов. При оптимальном легировании следует ожидать увеличение эффективности преобразования частоты за счет улучшения оптического качества.

Исследование установило также, что увеличение уровня легирования быстро ведет к деградации оптического качества GaSe. На наш взгляд, причиной является отсутствие в природе изоструктурного GaSe соединения AlSe [13] и, как следствие, появление большого числа преципитатов Al [12].

Используя различные технологии выращивания, Хуанг и др. [15] получили относительно качественные образцы GaSe:Al с содержанием Al не выше 0.5 ат. % по закладке. В диапазоне концентраций от 0.37 до 2 ат. % по закладке, авторы [15] наблюдали значительное осаждение в кристалле преципитатов Al и соответствующую деградацию качества. Отметим, что вопрос об истинном содержании примеси Al остается открытым из-за ограниченной точности использованной измерительной аппаратуры, а полученные результаты являются скорее качественными. Используя метод Бриджмена с вращением теплового поля, авторы [15] получили однородный по структуре и

составу кристалл GaSe:Al (0.27 ат. %) в 2.6 раза превосходящий по твердости чистый кристалл GaSe. Кристалл может быть вырезан в любом направлении и отполирован. Коэффициент поглощения образца толщиной 5.5 мм не превышает 0.1 см^{-1} в диапазоне 0.83–14 мкм, что говорит о высоком оптическом качестве.

В проведенном нами анализе, установлено, что уровень легирования Al, не приводящий к спаду оптического качества по отношению к чистым кристаллам, или даже несколько улучшающему его, не превышает 0.01 ат. %. Поскольку определение различий в коэффициентах поглощения в основном окне пропускания затруднено близостью содержания Al к порогу измеряемых значений, оптимальное содержание Al для определенности измерялось несколькими методами. В частности, по времени установления стационарной температуры кристалла, помещенного в откачанную камеру. Контрольные измерения и выбор кристаллов с наименьшими оптическими потерями проводились и с использованием метода оценки по параметрам пиков поглощения вне диапазона максимальной прозрачности – по пикам экситонного (рис. 1) и фононного (рис. 2) поглощения для образцов толщиной 50 мкм.

Установлено, что кристаллы с максимальной крутизной границы УФ и видимого диапазона имеют наилучшее оптическое качество. Контрольное определение лучшего по качеству кристалла проведено по минимальному времени установления стационарного значения температуры кристалла, облучаемого стабилизированным по интенсивности пучком излучения. В этом случае коэффициент поглощения рассчитывался по времени установления стационарной температуры. С ис-

пользованием этих непрямых методов установлено, что оптимальный уровень легирования кристаллов GaSe для генерации ТГц излучения лежит в пределах от 0.002 до 0.01 ат. %.

Отметим, что низкий уровень легирования Al не влияет на нелинейные свойства, но приводит к увеличению удельного сопротивления кристалла GaSe, что уменьшает оптические потери. Удельное сопротивление образцов кристаллов находится в пределах 10^5 – 10^7 Ом · см, что на 3–5 порядков выше, чем у нелегированных кристаллов. Концентрация свободных носителей заряда и анизотропия проводимости вдоль и ортогонально слоям роста определяют вклад плазмонного поглощения в оптические свойства чистых и легированных нелинейных кристаллов GaSe в ТГц диапазоне и их сильную анизотропию прежде всего в длинноволновой части ТГц диапазона. С ростом концентрации носителей заряда граница их спектра пропускания смещается в коротковолновую сторону, а потери в ТГц диапазоне растут. Так, легирование Al на уровне сотых-тысячных долей атомного процента в состоянии изменять концентрацию свободных носителей заряда в пределах 5–7 порядков, что увеличивает показатель преломления для обыкновенной волны и двулучепреломление в ТГц диапазоне до 50%. На основе этого предложен метод управления дисперсионными свойствами для волн обыкновенной поляризации и двулучепреломления в ТГц диапазоне практически независимого от свойств в основном окне прозрачности, где оптические потери остаются относительно невысокими при таком содержании свободных носителей зарядов, по крайней мере, в тонких образцах, используемых для преобразования частоты ультракоротких импульсов излучения. Суть предложенного метода заключается в контроле концентрации свободных носителей зарядов и обусловленного ими вклада в диэлектрические свойства путем контроля уровня легирования Al.

ЛЕГИРОВАНИЕ GaSe ДВУМЯ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Более существенное изменение свойств кристалла GaSe происходит при двойном легировании алюминием и кислородом (GaSe:Al:O). В этом случае, при оптимальном содержании Al и превышении содержания кислорода выше уровня 0.01 ат. % резко возрастают оптические потери в ТГц диапазоне, что характерно для кислородосодержащих кристаллов. Однако рост потерь может не оказывать заметного влияния на эффективность генерации ТГц импульсов излучения сверхкороткой длительности, когда используются кристаллы субмиллиметровых толщин. Более важным является существенный рост нелинейных свойств при двойном легировании, когда одной из добавок является кислород.

Установлено, что среди кристаллов GaSe, легированных двумя элементами, самой высокой лучевой стойкостью и эффективностью обладает кристалл GaSe:S (2.5 мас. %):Al (0.002 ат. %). Он одновременно демонстрирует увеличение твердости на 75%, уменьшение коэффициента потерь в 2–3 раза и увеличение эффективности генерации ТГц излучения в 3–5 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы оптические свойства и твердость чистых и легированных Al нелинейных кристаллов GaSe, а также GaSe:S:Al и GaSe:Al:O. Установлено, что оптимальным уровнем легирования GaSe алюминием, в плане улучшения оптических и механических свойств, является легирование в пределах 0.002–0.01 ат. %. Оптимальным уровнем легирования кристаллов GaSe серой и алюминием является GaSe:S (2.5 мас. %):Al (0.002–0.01 ат. %), алюминием и кислородом – GaSe:Al (0.002–0.01 ат. %):O (0.01 ат. %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 19-19-00241.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palik E.D.* // in Handbook of optical constants of solids. San Diego: Academic Press, 1997. P. 473.
2. *Fernelius N.C.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 1994. V. 28. № 4. P. 275.
3. *Huber R., Brodschelm A., Tauser F., Leitenstorfer A.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 22. P. 3191.
4. *Shi W., Ding Y.J., Fernelius N., Vodopyanov K.* // Opt. Lett. 2002. V. 27. № 16. P. 1454.
5. *Tochitsky S.Y., Sung C., Trubnick S.E. et al.* // JOSA B. 2007. V. 24. № 9. P. 2509.
6. *Аллахвердиев К.Р., Гулиев Р.И., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В.* // Квант. электрон. 1982. Т. 9. № 7. С. 1483; *Allakhverdiev K.R., Guliev R.I., Salaev E.Yu., Smirnov V.V.* // Sov. J. Quant. Electron. 1982. V. 12. № 7. P. 947.
7. *Shigetomi S., Ikari T.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 6480.
8. *Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V. et al.* // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 11. P. 775.
9. *Zhang H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Y. et al.* // Opt. Expr. 2008. V. 16. № 13. P. 9951.
10. *Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G. et al.* // Opt. Expr. 2008. V. 16. № 13. P. 9978.
11. *Zhang Y.-F., Wang R., Kang Z.-H. et al.* // Opt. Commun. 2011. V. 284. № 6. P. 1677.
12. *Guo J., Xie J.-J., Zhang L.-M. et al.* // Cryst. Engin. Commun. 2013. V. 15. № 32. P. 6323.
13. *Howe J.M.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. № 6. P. 650.
14. *Guo J., Xie J.-J., Zhang L.-M. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. № 4. P. 1757.
15. *Huang C.B., Mao M.S., Wu H.X. et al.* // J. Cryst. Growth. 2018. V. 483. P. 318.