

FİZİKA

УДК 538.958

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$
ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А.Г.КЯЗЫМ-ЗАДЕ, В.М.САЛМАНОВ,
А.Г.ГУСЕЙНОВ, Р.М.МАМЕДОВ
Бакинский Государственный Университет
vagif_salmanov@yahoo.com

Экспериментально исследовалось нелинейное поглощение в кристаллах $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ при возбуждении светом первой и второй гармоники импульсного YAG: Nd⁺³ лазера. Показано, что при возбуждении кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ лазерным излучением с энергией квантов меньше чем ширина запрещенной зоны ($\hbar\omega < E_g$), наблюдается двухфотонная фотопроводимость. Определена величина коэффициента двухфотонного поглощения, которая оказалась равной $k^{(2)} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности возбуждения $I_0 \sim 1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$. Описываются особенности кривых релаксации фотопроводимости. Показано, что уменьшение времени жизни с увеличением мощности накачки обусловлено увеличением концентрации неравновесных носителей ($\Delta n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), генерированных лазерным излучением.

Ключевые слова: лазерное возбуждение, нелинейное поглощение, фотопроводимость, кристаллы $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$

Возбуждение полупроводников мощными потоками света позволяет получать значительные неравновесные концентрации электронно-дырочных пар, образованных как при однофотонном, так и при двухфотонном поглощении квантов. Наиболее прямым способом регистрации процесса многофотонного поглощения является обнаружение неравновесных электронов и дырок, образованных светом с энергией $\hbar\omega < E_g$. Рекомбинационное излучение, возникающее при аннигиляции неравновесных носителей тока, явилось доказательством существования двухфотонного и трехфотонного поглощения в полупроводниках [1-3]. Однако, получить информацию о коэффициентах многофотонного поглощения, их спектральных, угловых и поляризационных зависимостях, исследуя рекомбинационное излучение, весьма затруднительно, так как при этом необходимо измерение абсолютных интенсивностей излучения, поглощен-

ного полупроводником, а также знание квантового выхода и ряда других параметров кристалла. Значительное распространение получил метод непосредственного измерения поглощения света с $\hbar\omega < E_g$ [4]. Однако такой метод исследования требует использования кристаллов значительных размеров и может быть использован лишь при высоких потоках мощности.

Двухфотонная фотопроводимость является прямым методом обнаружения явления двухфотонного поглощения и по измерению величины удельной фотопроводимости может быть непосредственно определен коэффициент двухфотонного поглощения [5, 6]. Значительным достоинством рассматриваемого метода по определению коэффициента двухфотонного поглощения является то, что толщина кристалла не играет здесь никакой принципиальной роли и поэтому могут быть использованы самые совершенные кристаллы малых размеров. С другой стороны, двухфотонная фотопроводимость может быть обнаружена и, следовательно, измерен коэффициент двухфотонного поглощения, при интенсивностях значительно меньших, чем те, при которых начинает проявляться двухфотонное поглощение в экспериментах по пропусканию. Поэтому двухфотонная фотопроводимость может явиться весьма полезным способом детектирования двухфотонных переходов и удобным способом измерения коэффициента двухфотонного поглощения, дополняющим метод непосредственного измерения его по пропусканию.

Ранее фотопроводимость кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ нами исследовалась классическими источниками света при слабых интенсивностях возбуждения и с энергией кванта $\hbar\omega \geq E_g$ [7]. Представляет особый интерес исследование фотопроводимости кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ при высоких уровнях оптического возбуждения, где фотопроводимость обусловлена неравновесными электронно-дырочными парами, генерированными за счет нелинейного поглощения лазерного света в кристалле. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию двухфотонной фотопроводимости и определению коэффициента поглощения в тройных полупроводниковых соединениях $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ под действием лазерного излучения.

Методика эксперимента

Кристаллы $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ были выращены методом Бриджмена [8]. Выращенные кристаллические слитки длиной 15-18 см имели однородный состав по всей длине. Удельное сопротивление вырезанных образцов с размерами $3 \times 2 \times 0,2 \text{ см}^{-3}$ составило $\rho \sim 10^6$ Ом·см. Омическим контактом служил твердый раствор In-Sn. Ширина запрещенной зоны при $T=300\text{K}$ равна $E_g \sim 1,74 \text{ эВ}$. Монокристаллы $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ принадлежат к гексагональной сингонии (пространственная группа симметрии $D_{6h}^1 (P6/mmm)$). В элементарной ячейке кристалла содержится одна формульная единица

[9].

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG лазер (LQ529B) со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532, 355 нм и с перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 410-710 нм. Длительность импульса $\Delta t = 1 \cdot 10^{-8}$ сек., интенсивность излучения изменялась в интервале $(1 \cdot 10^{22} - 5 \cdot 10^{26})$ кв/см²·сек. Регистрация импульсов фототока и лазерного излучения производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS-1002B) одиночные наносекундные импульсы [10]. Экспериментально исследовались люкс - амперные характеристики фотопроводимости и кривые релаксация неравновесных носителей тока, генерированных лазерным излучением.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены зависимости амплитудных значений неравновесной фотопроводимости ($\Delta\sigma$) от интенсивности (I_0) лазерного света. Как видно из рисунка, при возбуждении кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ второй гармоникой YAG:Nd⁺³ лазера ($\hbar\omega = 2,34$ эВ), люкс-амперная характеристика (ЛАХ) фотопроводимости носит линейный характер (кривая 1). В случае возбуждения кристаллов светом энергия кванта ($\hbar\omega = 1,17$ эВ) которого меньше, чем ширина запрещенной зоны кристалла ($E_g \sim 1,74$ эВ) $\hbar\omega < E_g$ наблюдается квадратичная зависимость, $\Delta\sigma \sim I_0^2$ (кривая 2).

Кривые релаксации неравновесной фотопроводимости приведены на рис.2, а, б, в. Как видно из рисунка время релаксации при относительно малых интенсивностях возбуждения составляет $\tau \sim 10^{-4}$ сек. С увеличением интенсивности возбуждения происходит уменьшение времени релаксации. Зависимость τ от I_0 представлена на рис. 2, д. Изменение интенсивности от $2 \cdot 10^{25}$ кв/см²·сек до $2 \cdot 10^{26}$ кв/см²·сек приводит к уменьшению τ примерно в три раза. Уменьшение времени жизни может быть обусловлено увеличением концентрации неравновесных носителей, генерированных лазерным излучением. Оценки показывают, что при интенсивности возбуждения $I_0 = 2 \cdot 10^{26}$ кв/см²·сек. концентрация неравновесных носителей достигает величины $\Delta n \sim 10^{18}$ см⁻³.

По виду зависимости $\Delta\sigma$ от I_0 может быть установлен механизм, в результате которого возникают неравновесные носители в зоне. Так как длительность лазерного импульса Δt меньше, чем характеристическое время жизни носителя в зоне τ ($\Delta t < \tau$), то величина удельной фотопроводимости будет определяться только темпом генерации и справедливо выражение [11].

$$\Delta\sigma_{\text{уд.}} = e\mu k\beta I_0 \Delta t \quad (1)$$

где e - заряд электрона, μ - подвижность носителей, k - коэффициент поглощения, β - квантовый выход, I_0 - интенсивность света, Δt - длительность импульса возбуждающего света.

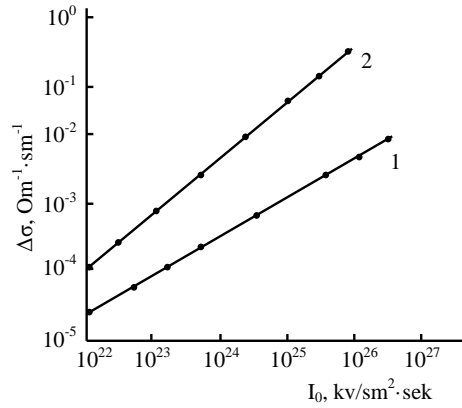


Рис.1. Зависимость фототока от интенсивности лазерного света I_0 : 1-возбуждение второй гармоникой лазерного света с энергией $\hbar\omega = 2,34\text{эВ}$, 2- возбуждение лазерным светом с энергией $\hbar\omega = 1,17\text{эВ}$.

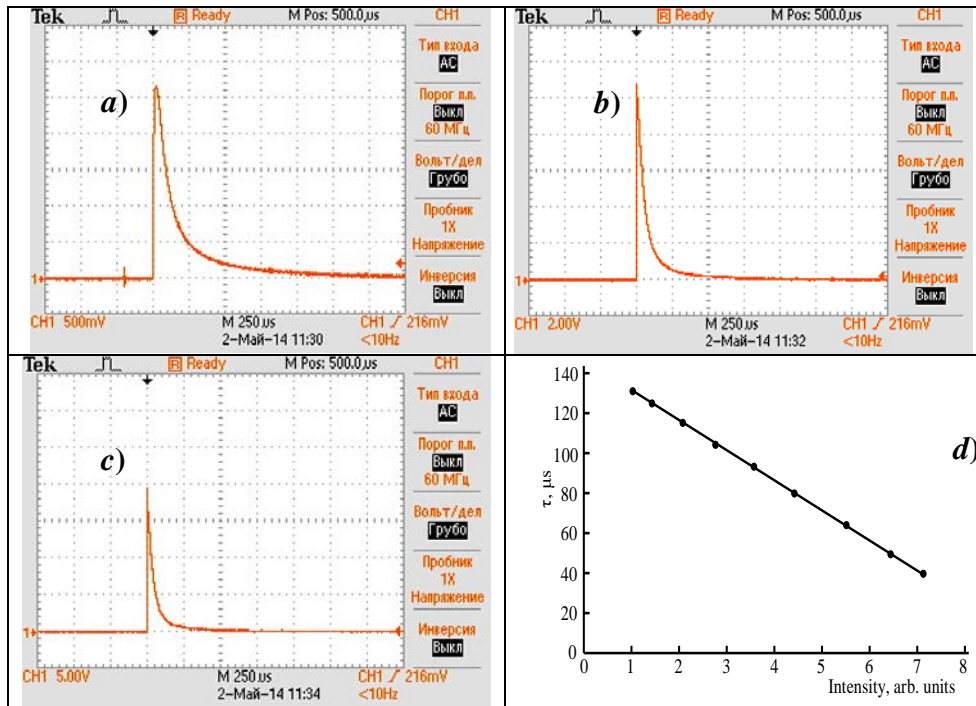


Рис.2. Кривые релаксации неравновесной фотопроводимости кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$. I_0 , кв/см²·сек.; 1- $2 \cdot 10^{23}$, 2- $1 \cdot 10^{24}$, 3- $6 \cdot 10^{25}$.

В случае однофотонного поглощения, коэффициент поглощения k не зависит от интенсивности света, тогда удельная фотопроводимость будет пропорциональна интенсивности падающего света $\Delta\sigma_{\text{уд}} \sim I_0$. При многофотонном поглощении коэффициент поглощения света $k^n \sim I_0^{n-1}$. При двухфотонном поглощении коэффициент поглощения пропорционален интенсивности $k^{(2)} \sim I_0$ [12]. Поэтому зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждающего света при двухфотонном возбуждении носит квадратичный характер $\Delta\sigma_{\text{уд}} \sim k^{(2)}(I_0) I_0 \sim I_0^2$. Таким образом, обнаружение квадратичной зависимости в фотопроводимости (или же концентрации, так как $\Delta\sigma = e\Delta n\mu$) неравновесных носителей от интенсивности возбуждающего света, свидетельствует о реализации двухквантовой фотопроводимости в полупроводниковых кристаллах.

Действительно, как показывают приведенные нами экспериментальные результаты при однофотонном возбуждении кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ второй гармоникой неодимового лазера ($\hbar\omega > E_g$), когда реализуется переход носителей из валентной зоны в зону проводимости, ЛАХ фотопроводимости становится линейной (рис.1, кривая 1). При двухфотонном возбуждении ($\hbar\omega < E_g$) наблюдается квадратичная зависимость $\Delta\sigma$ от I_0 (рис.1, кривая 2).

Из квадратичной зависимости люкс-амперной характеристики удельной фотопроводимости можно определить коэффициент двухфотонного поглощения по формуле [5]

$$k^{(2)} = \frac{3\Delta\sigma\hbar\nu}{I_0^2(1-R)\Delta t} \quad (2)$$

где $\Delta\sigma_{\text{уд}}$ - удельная фотопроводимость, $\hbar\nu$ - энергия кванта, I_0 - интенсивность падающего света, R - коэффициент отражения, Δt - длительность лазерного импульса.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от интенсивности возбуждения. Как видно из рисунка, зависимость $k^{(2)}$ от I_0 вплоть до высоких интенсивностей света носит линейный характер. Коэффициент двухфотонного поглощения $k^{(2)}$ оказался равным $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности света $I_0 = 1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$.

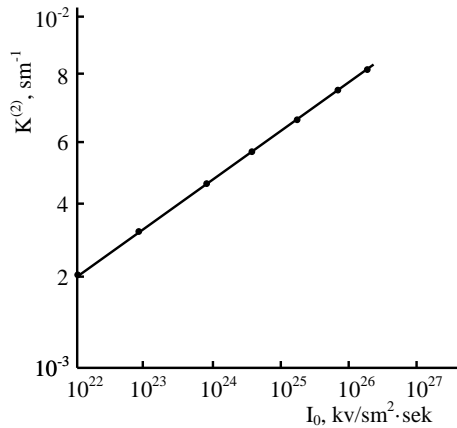


Рис. 3. Зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от интенсивности света.

Значение коэффициента двухфотонного поглощения определенное по экспериментальному исследованию фотопроводимости было сопоставлено с теоретическими значениями. Теоретическое значение коэффициента двухфотонного поглощения определяется по формуле [12]:

$$k^{(2)} = \frac{64\pi e^4 M^{\frac{1}{2}} E_g (2\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}} f_{cv}}{3\epsilon c^2 (2\hbar\omega)^4 m_0} \cdot I_0, \quad (3)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, I_0 – интенсивность падающего света, ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества, $\hbar\omega$ – энергия падающего кванта, $M = \frac{m_n \cdot m_p}{m_n + m_p}$ – приведенная эффективная

масса, а f_{cv} – сила осциллятора.

Вычисленное значение коэффициента двухфотонного поглощения $k^{(2)}$ на основе формулы (3), с учетом соответствующих параметров кристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ ($E_g = 1,74\text{эВ}$, $m_n = 0,15m_0$, $m_p = 0,04m_0$, $\epsilon = 4,1$ [13]), дает величину $k^{(2)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при интенсивности света $1 \cdot 10^{25} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$. Как видно, это значение находится в хорошем соответствии с экспериментально найденной величиной $k^{(2)}$.

В заключении остановимся на естественно возникающем вопросе, не являются ли наблюдаемые переходы под действием света с $\hbar\omega < E_g$, следствием двухступенчатого возбуждения. В этой связи следует заметить, что если бы в нашем случае доминировали бы двухступенчатые переходы, то зависимость коэффициента поглощения от интенсивности све-

та, найденная из измерения фотопроводимости, не могла бы оставаться линейной во всем исследованном диапазоне интенсивностей падающего света (см. рис. 3), поскольку при высоких уровнях возбуждения должно начаться сказываться заполнение примесных центров и коэффициент двухступенчатого поглощения должен испытывать насыщение. В эксперименте, как видно из приведенных данных, ситуация обратная.

Заключение

В кристаллах $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ под действием лазерного излучения обнаружено нелинейное поглощение. Показано, что двухфотонная фотопроводимость является прямым методом обнаружения явления двухфотонного поглощения. Экспериментально исследованы люкс-амперные характеристики фотопроводимости и кривые релаксации неравновесных носителей, генерированных лазерным светом. Определена величина коэффициента двухфотонного поглощения ($k^{(2)} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), концентрация неравновесных носителей ($\Delta n = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Показано, что значительное увеличение концентрации приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда научного развития» при Президенте Азербайджанской Республики (Грант № EIF-2012-2(6)-39/07/1-M-24)

ЛИТЕРАТУРА

1. Braunstein R., Ockman N. Optical doubl-photonapsorption in CdS. Phys. Rev.A, 134, 499, 1964.
2. Ашкинадзе Б.М., Рывкин С.М., Ярошецкий И.Д. Экспериментальное наблюдение трехквантового поглощения в сульфиде кадмия. ФТП, 2, 1540, 1968.
3. Басов Н.Г., Грасюк А.З., Зубарев И.Г., Крохин О.Н. Полупроводниковый квантовый генератор с двухфотонным оптическим возбуждением. ЖЭТФ, 50, 551, 1966.
4. Боброва Е.А., Вавилов В.С., Галкин Г.Н., Епифанов М.С., Мехтиев Р.Ф., Сафаров В.Г. Измерение двухфотонного поглощения в $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. ФТП, 11, 132, 1977.
5. Ашкинадзе Б.М., Гринберг А.А., Рывкин С.М., Ярошецкий И.Д. Двухфотонная фотопроводимость в CdS при возбуждении гигантскими импульсами рубинового лазера. ФТТ, 1967, т.9, в.2. с. 601-603.
6. Ашкинадзе Б.М., Гринберг А.А., Рывкин С.М., Ярошецкий И.Д. Фотопроводимость фосфида галлия при возбуждении гигантскими импульсами рубинового лазера. ФТП, 1, 1017, 1967.
7. Гусейнов А.Г. Катодо- и фотолюминесценция монокристаллов $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$, Неорганические материалы, 2011, с. 1049-1052.
8. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г., Алиев Ф.М. Фундаментальные характеристики новых полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. ФТП, 1980, т. 17, вып. 7, с. 1401-1405.
9. Gasanly N.M., Guseynov A.G., Aslanov E.A., EL-Homid S.A. Infrared Reflection Spectra of $\text{Cu}_3\text{B}_5^{III}\text{C}_9^{VI}$ Single Crystals. Phys. Stat. Sol., 1990, (в). 158. K58. –K61.

10. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Салманова А.А., Алиева А.М., Ибаева Р.З. Фотопроводимость и люминесценция кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения. ФТП, 2010, т.44, вып.3, с. 306-309.
11. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва, 1963, 463 с.
12. Келдыш Л.В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны. ЖЭТФ, 47, 1945, 1964.
13. Guseynov A.G., Mamedov R.M. Photoelectric properties of single crystals Ag₃In₅Se₉ Semiconductors Physics. Quantum electronics and optoelectronics. 2006, v. 9, № 3, p. 25-28.

**LAZER ŞÜASININ TƏSİRİ İLƏ
Cu₃Ga₅Se₉ KRİSTALLARINDA QEYRİ-XƏTTİ OPTİK UDULMA**

A.H.KAZIMZADƏ, V.M.SALMANOV, Ə.H.HÜSEYNOV, R.M.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Cu₃Ga₅Se₉ kristallarında YAG: Nd⁺³ lazerinin 1-ci və 2-ci harmonikasının təsiri ilə təcrübə olaraq qeyri-xətti optik udulma hadisəsi müşahidə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, həyəcanlaşma enerjisinin kristalın qadağan olunmuş zolağının enindən kiçik qiymətlərində ($\hbar\omega < E_g$) ikifotonlu fotokeçiricilik hadisəsi baş verir. İntensivliyin $I_0 \sim 1 \cdot 10^{25}$ kv/sm²·san. qiymətində ikifotonlu udma əmsalı $k^{(2)} = 7 \cdot 10^{-3}$ sm⁻¹ tərtibində olmuşdur. Fotokeçiriciliyin relaksasiya əyriələrindən yükdaşıyıcıların yaşama müddətinin (τ) lazer şüalarının intensivliyindən asılı olaraq dəyişməsi aşkar edilmiş, tarazlıqda olmayan yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının $\Delta n \sim 10^{18}$ sm⁻³ qiymətində τ -nün üç dəfə azalması müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: lazer həyəcanlaşması, qeyri-xətti optik udma, fotokeçiricilik, Cu₃Ga₅Se₉ kristalı

**NONLINEAR ABSORPTION IN CRYSTALS
Cu₃Ga₅Se₉ UNDER LASER EXCITATION**

A.G.KAZIMZADE, V.M.SALMANOV, A.H.HUSEYNOV, R.M.MAMMADOV

SUMMARY

The nonlinear absorption of light in Cu₃Ga₅Se₉ crystals under excitation of the first and second harmonic of a pulsed YAG: Nd + 3 laser has been experimentally investigated. It is shown that at the excitation of the Cu₃Ga₅Se₉ crystals by laser radiation with photon energies less than the band gap ($\hbar\omega < E_g$), there is a two-photon conductivity. The value of the two-photon absorption coefficient, which is an eye-turned out to be $= 7 \cdot 10^{-3}$ sm⁻¹ for the excitation intensity $I_0 \sim 1 \cdot 10^{25}$ kv /sm²·sec. It is shown that the reduction of the lifetime with increasing pump power is due to the increased concentration of nonequilibrium carriers, ($\Delta n \sim 10^{18}$ cm⁻³), generated by laser radiation.

Key words: laser excitation, nonlinear absorption, photoconductivity, Cu₃Ga₅Se₉ crystals

Поступила в редакцию: 29.04.2015 г.

Подписано к печати: 18.06.2015 г.