

**ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СТЕКОЛ ТА ЇХ КРИСТАЛІЧНИХ
АНАЛОГІВ**

Основною характеристикою будь-якої речовини, яка визначає її властивості, є енергетична структура, тобто вигляд ізоенергетичної поверхні електронів в k -просторі в околі як $k = 0$, так і особливих точок зони Бриллюена. Тому при дослідженні фізичних властивостей речовин в першу чергу звертають увагу на можливість одержати інформацію про їх енергетичну структуру. Основним експериментальним методом вивчення енергетичного спектра в околі $k = 0$ є одержання спектра покликання, в першу чергу так званого власного або крайового поглинання. Основна інформація про енергетичну структуру одержується з аналізу енергетичної (або частотної) залежності коефіцієнта поглинання на краю власного поглинання.

Особливості взаємодії світла з речовиною в області фундаментального поглинання вивчаються (досліджуються) за допомогою спектрів поглинання, відбивання, внутрішнього та зовнішнього фотоефектів, характеристик втрат електронів тощо.

Дослідження оптичних властивостей кристалів відіграє важливу роль у вивченні їх зонної структури. Найбільший інтерес при дослідженні оптичних властивостей кристалів викликає спектральна область поблизу краю фундаментального поглинання, оскільки вона містить інформацію про ширину оптичної щілини E_g і про густину станів у щілині. У загальному випадку довгохвильовий край власного поглинання може формуватися за рахунок прямих і непрямих міжзонних та екситонних переходів (дозволених і заборонених; останні за інтенсивністю приблизно у 1000 разів є слабшими). У дипольному наближенні матричний елемент імовірності міжзонних переходів можна записати у вигляді:

$$f_{1'1} = -mh^{-2} (E_1 - E_{1'}) \int \psi_1(\vec{k}, \vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot \psi_{1'}(\vec{k}, \vec{r}) d^3r. \quad (1)$$

Тип переходу визначається симетрією обох зон. Теоретико-груповий аналіз дозволяє одержати правила відбору для будь-яких переходів, минаючи інколи досить складні точні кількісні розрахунки величини f .

Розрахунки показують, що в самому простому випадку параболічних зон коефіцієнт поглинання тривимірних прямих дозволених (α_{nd}) і заборонених (α_{nz}), непрямих дозволених (α'_{nd}) процесів в області $E \approx E_g$ має наступний вигляд:

$$a_{nd} = AE^{-1} \left| \int_0^{\infty} P_{1/1}(O) \right|^2 (E - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

$$a'_{nd} = A'E^{-1} \left| \int_0^{\infty} \frac{P_{1/1}(k)}{k} \right|^2_{k=0} (E - E_g)^{3/2}, \quad (3)$$

$$a_{nd} = CE^{-1} \beta (kq_q)^{-1} \left[\frac{(E - E_g - kq_q)^2}{\exp(-q_q \tau T^{-1}) - 1} + \frac{((E - E_g) + kq_q)^2}{\exp(q_q \tau T^{-1}) - 1} \right] \quad (4)$$

β – диференціальна функція.

Для непрямих заборонених переходів квадратична залежність замінюється на кубічну. У чисто двовимірному випадку спектри цих переходів істотно змінюються й набувають вигляду:

$$a'_{nd} : S(E - E_g), \quad (5)$$

де $S(\varepsilon) = 1$ ($\varepsilon > 0$) або 0 ($\varepsilon < 0$);

$$a'_{nz} : S(E - E_g); a'_{nd} : (E - E_g \pm kq_q); a_{nz} : (E - E_g \pm kq_q)^2. \quad (6)$$

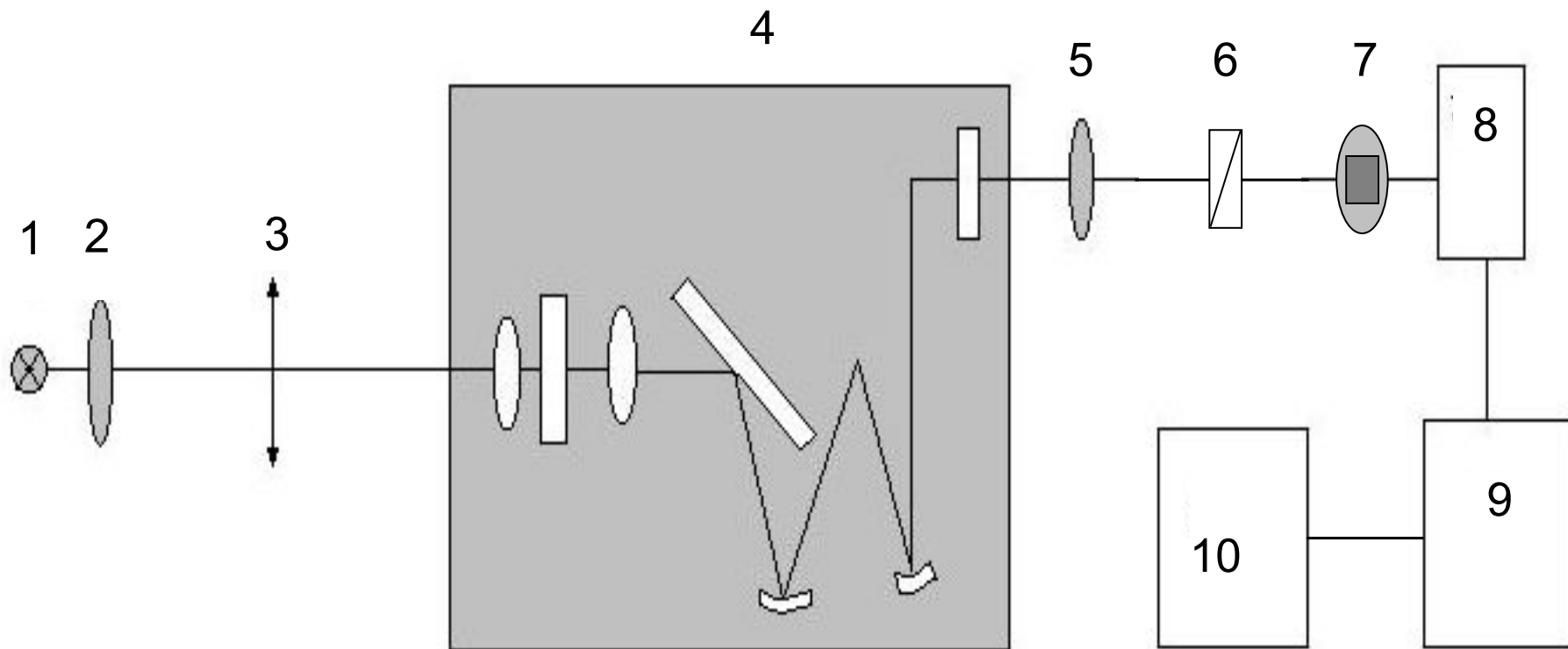


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки для оптичних досліджень. 1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – модулятор; 4 – монохроматор МДР-3; 5 – збирна лінза; 6 – поляризатор; 7 – зразок у кріостаті; 8 – фотопомножувач; 9 – підсилювач (мікрровольтметр); 10 – синхродетектор.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ α ІЗ СПЕКТРІВ КРАЙОВОГО ПОГЛИНАННЯ

Особливості взаємодії світла з речовиною в області фундаментального поглинання вивчають за допомогою спектрів поглинання, відбивання, внутрішнього та зовнішнього фотоефектів, характеристик втрат електронів тощо.

За умови відсутності інтерференції коефіцієнти пропускання T , відбивання R і поглинання α зв'язані між собою співвідношенням:

$$T = (1 - R)^2 \left[1 + \lambda \alpha (4\pi n)^2 \right] \exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)^{-1} \quad (7)$$

Для прецизійних досліджень $\alpha = f(h\nu)$ необхідно виміряти спектри пропускання T і відбивання R .

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \right] \quad (8)$$

Проте у силу методичних труднощів R приймається сталою величиною, що вносить похибки у форму краю поглинання і абсолютне значення α . З метою уникнення необхідності додаткового вимірювання R , у випадку стекол α можна визначити із спектрів пропускання T_1 і T_2 двох зразків, товщини яких d_1 і d_2

$$\alpha = (d_2 - d_1)^{-1} \ln T_1 \cdot T_2^{-1} = (d_2 - d_1)^{-1} \ln T_1 \cdot T_2^{-1} \quad (9)$$

де I_1 і I_2 – інтенсивності світла, яке пройшло крізь зразки з товщиною d_1 і d_2 при $R_1 = R_2$.

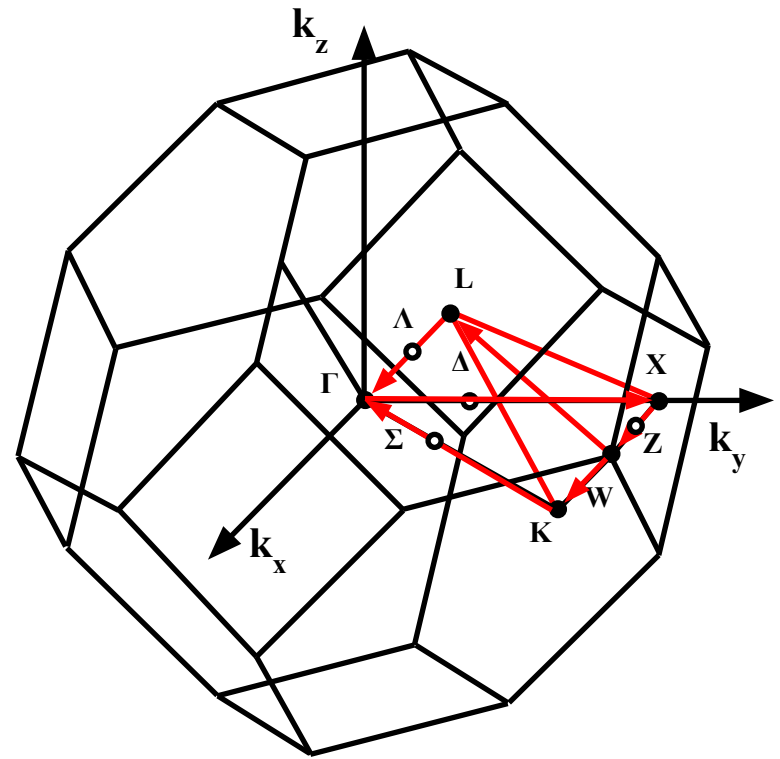
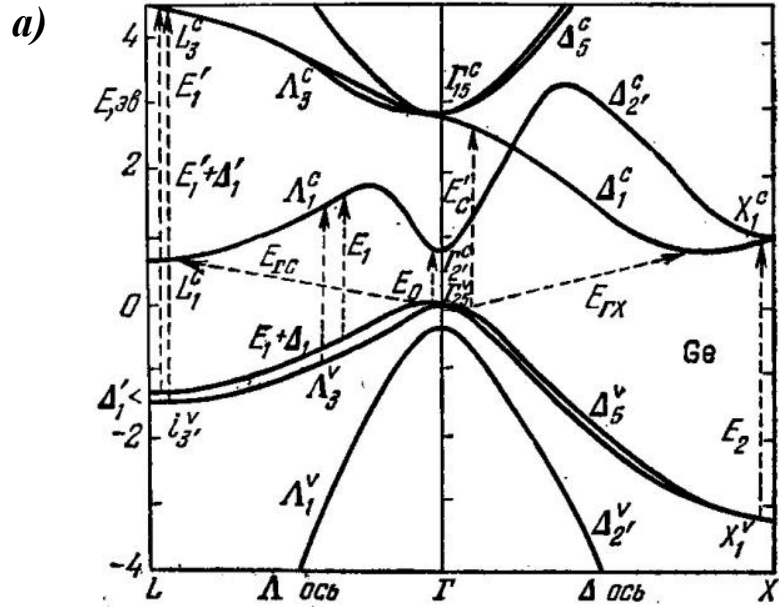


Рис. 2. Зона Брилюена для гранецентрованої кубічної ґратки.

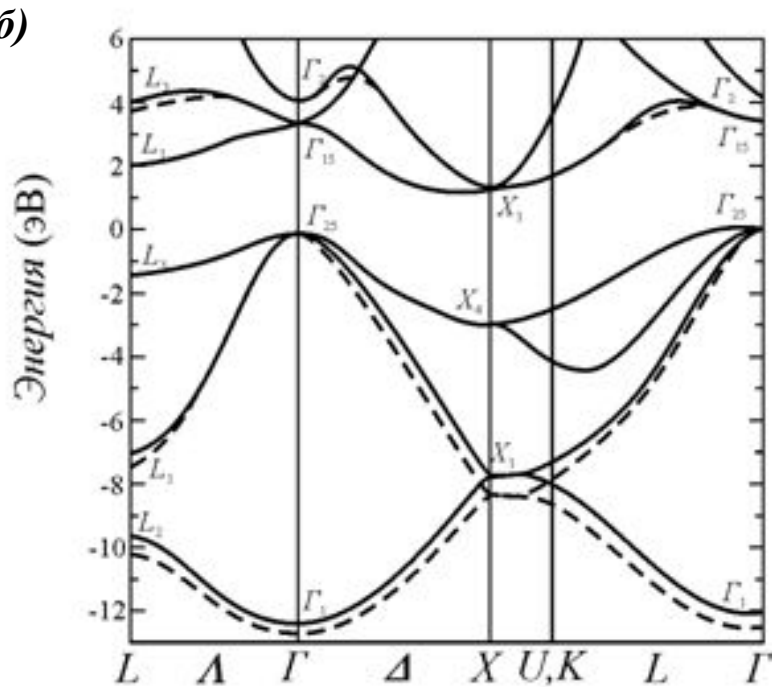


Рис. 3. Структура енергетичних зон кристалічного германію (а) та кремнію (б).

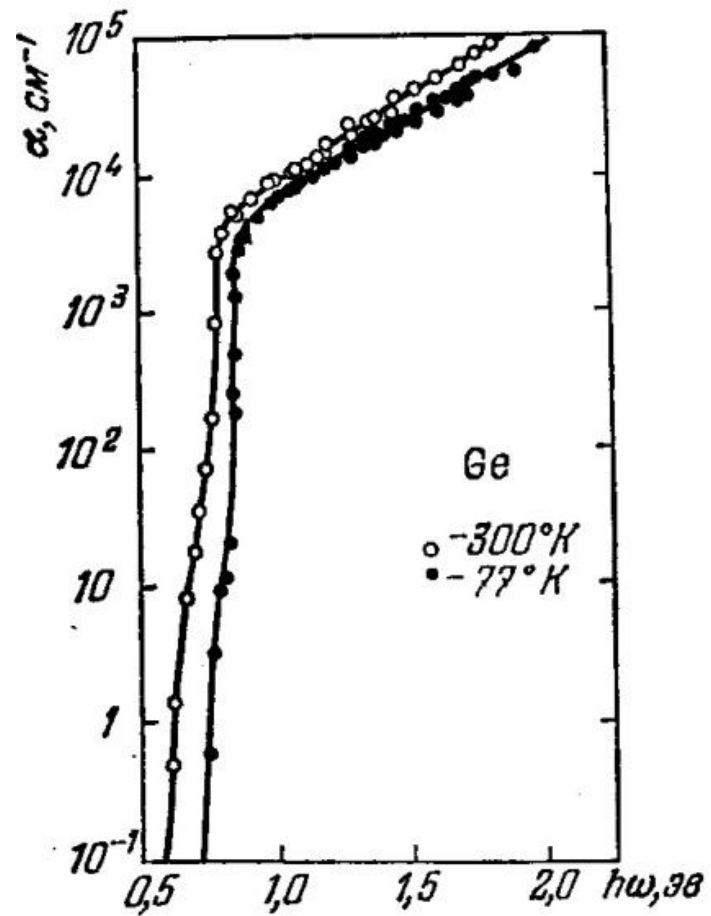
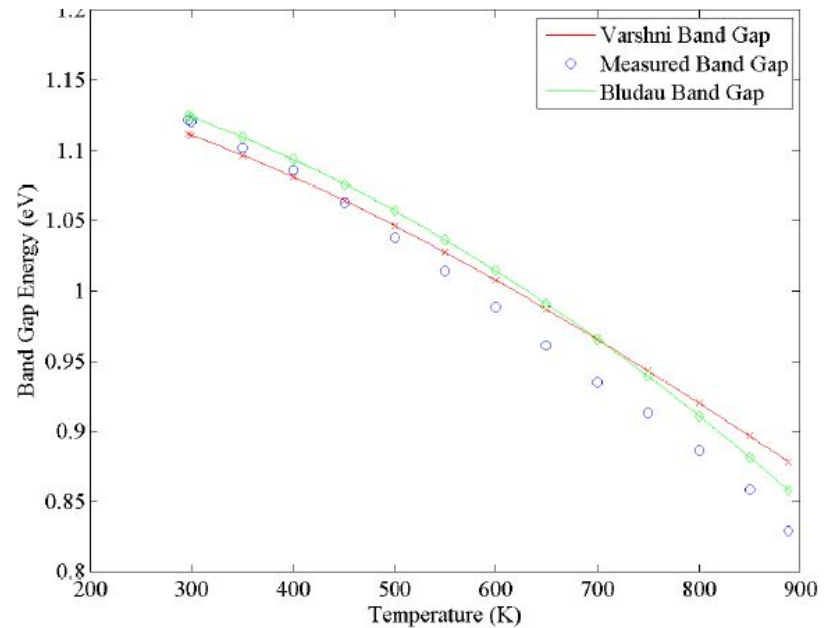
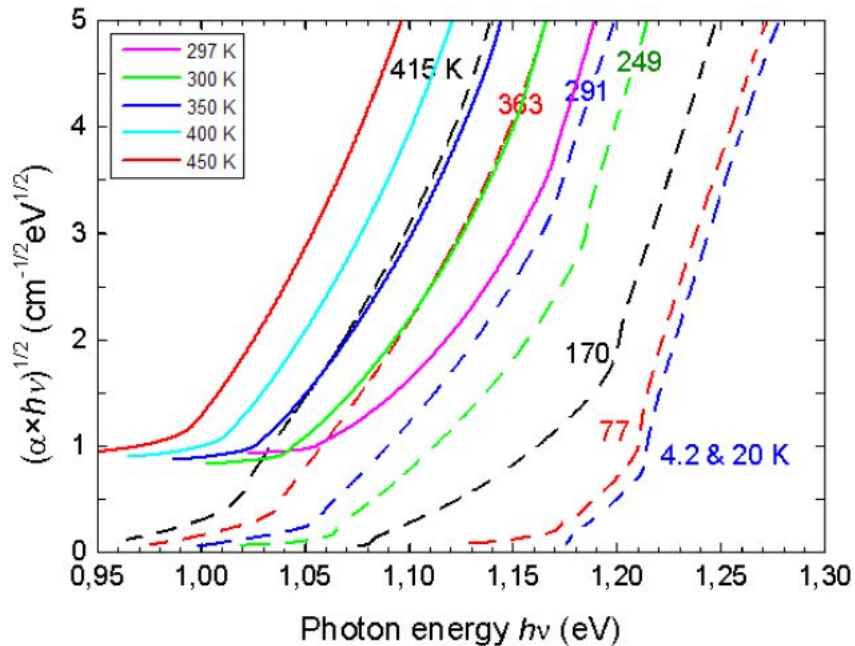
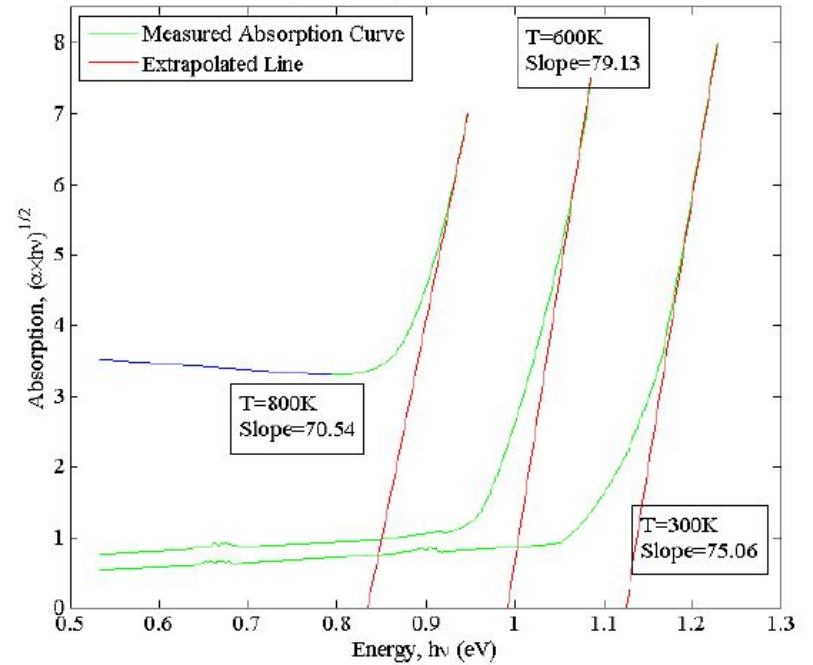
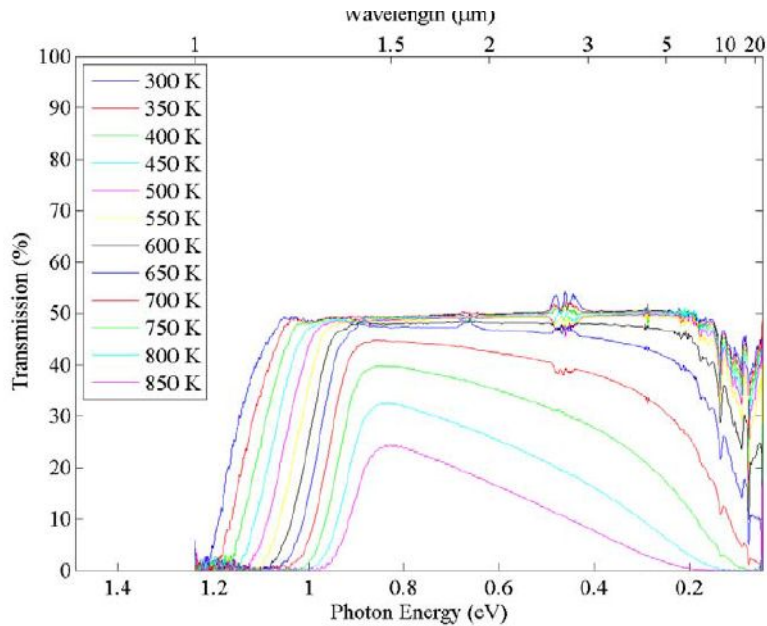
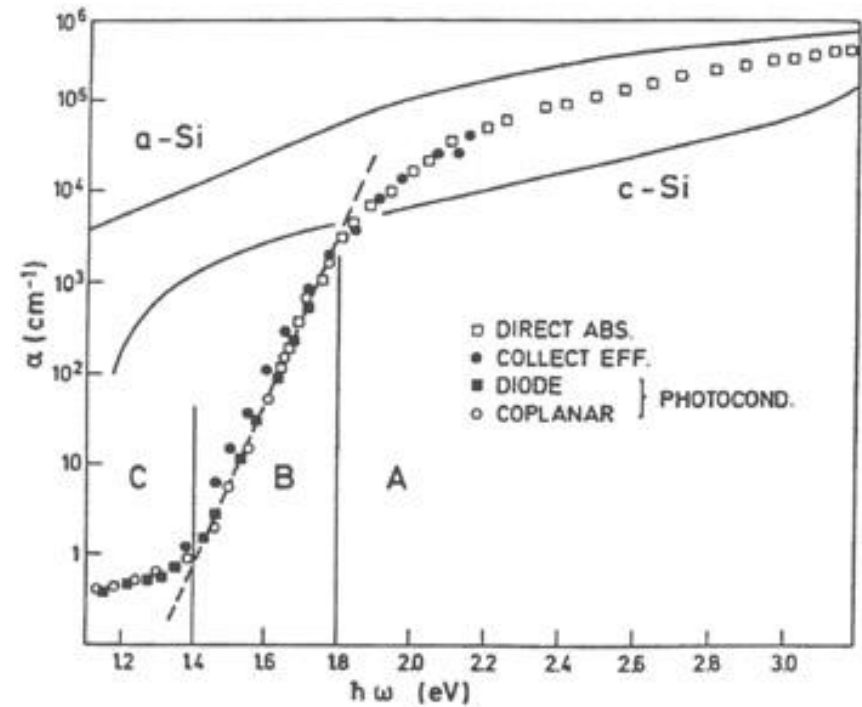
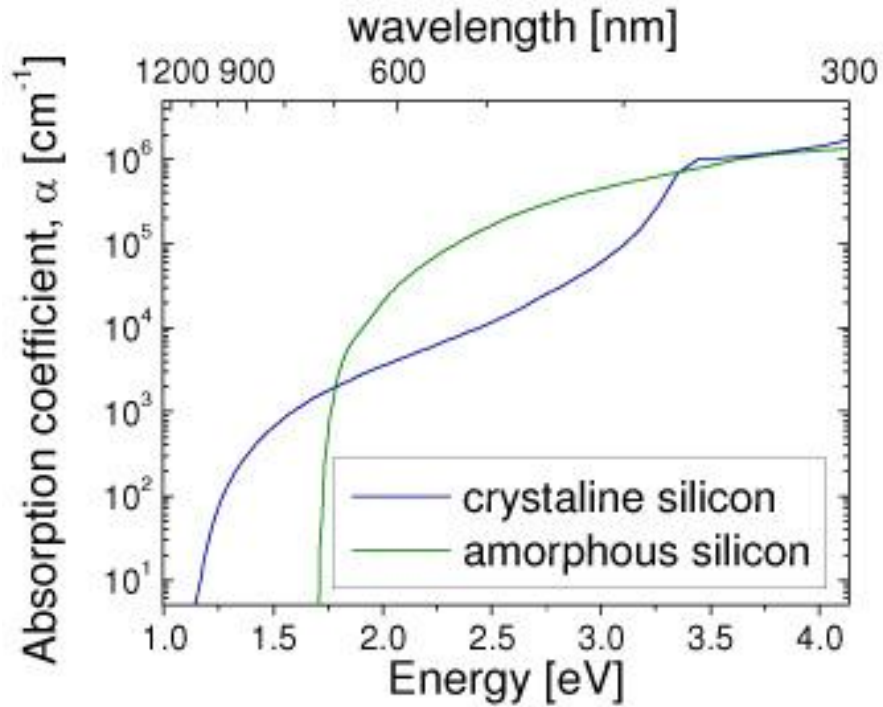


Рис. 4. Спектр крайового поглинання кристалічного германію.

Спектри пропускання і крайового поглинання кристалічного кремнію



Спектри крайового поглинання аморфного кремнію



КРИСТАЛІЧНЕ ПРАВИЛО УРБАХА

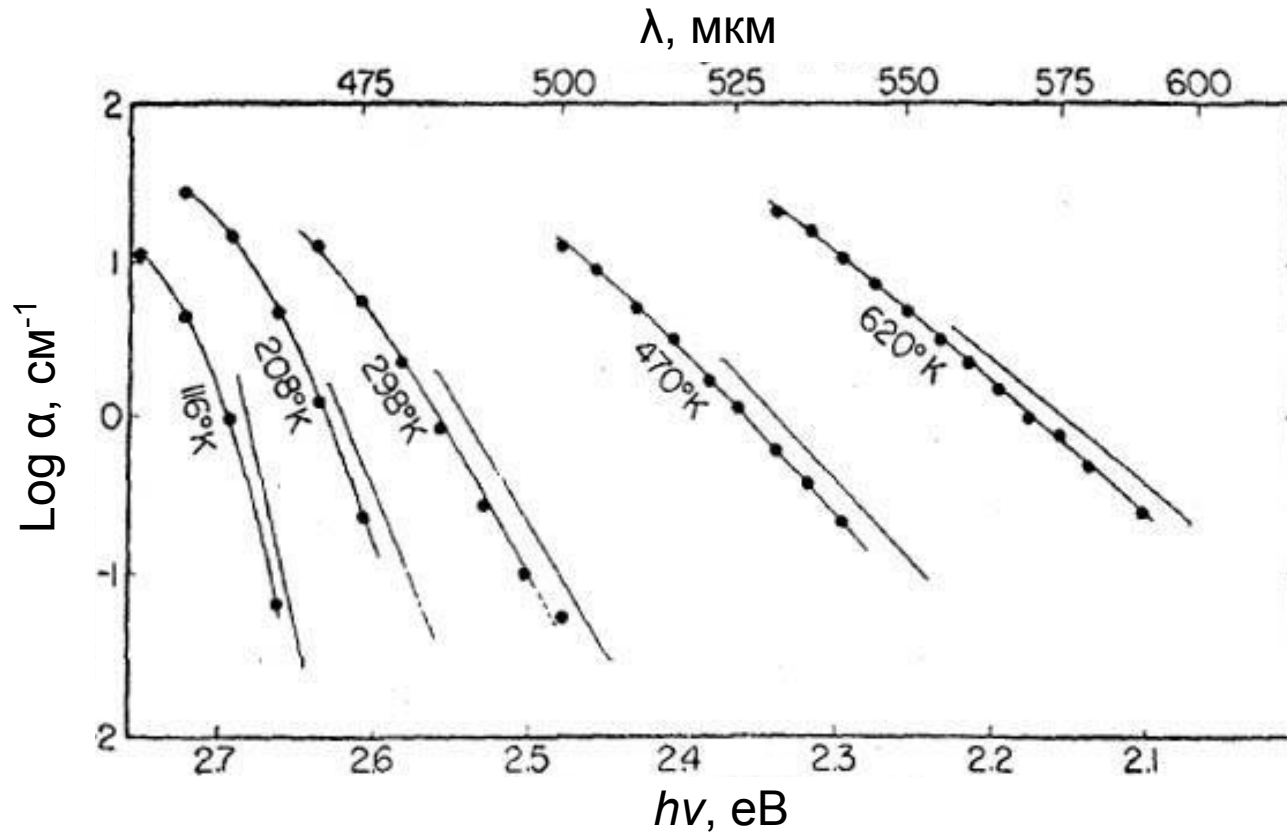


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта поглинання кристала AgBr.

Однією з форм краю власного поглинання багатьох речовин є експоненціальна залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів при тій чи іншій температурі. Вперше таку залежність для поглинання в кристалах AgBr було встановлено у 1953 р. Урбахом [F. Urbach // Phys Rev., 1953, V. 93. P. 1324]. Чисельні дослідження для різних речовин підтверджують, що така залежність має місце для великого класу речовин і для різних електронних збуджень.

and the first five terms retained [this corresponds to retaining powers through y^6 in the expansion of $P(y)$], Eq. (3) becomes

$$(d^2P/dz^2) + [(3/16z^2) + (\lambda_1/z) + (\lambda_2/z^2) + \lambda_0]P = 0, \quad (5)$$

where

$$\begin{aligned} \lambda_0 = & \{a^2 + (a^2\epsilon/2c_2) [- (3c_4/2c_2) + (103c_5^2/72c_2^2)] \\ & + (3/2c_2) [- (5c_6/3c_2) + (5c_7c_8/2c_2^2) + (109c_9^2/96c_2^2) \\ & - (1723c_5^2c_4/576c_2^3) + (12061c_4^2/13824c_2^4)]\}, \\ \lambda_1 = & (1/2c_2^2) \{a^2\epsilon - (1/8)[(3c_4/c_2) - (7c_5^2/4c_2^2)]\}, \\ \lambda_2 = & (2^4/c_2^3) \{ - (a^2\epsilon c_3/3c_2) + (3/10)[- (2c_6/c_2) \\ & + (8c_5c_4/3c_2^2) - (28c_5^2/27c_2^3)]\}. \end{aligned}$$

The independent solutions $F_{1,2}$ of (5) are expressible in terms of the parabolic cylinder functions:³

$$F_1 = z^{\frac{1}{2}} D_n(\xi), \quad F_2 = z^{\frac{1}{2}} D_{-n-1}(i\xi), \quad (6)$$

where

$$\begin{aligned} n = & - (1/2) + (i/\lambda_0^{\frac{1}{2}}) [\lambda_1 - (\lambda_2^2/4\lambda_0)], \\ \xi = & 2\lambda_0^{\frac{1}{2}} [z^{\frac{1}{2}} + (\lambda_2/2\lambda_0)] \exp(-i\pi/4). \end{aligned}$$

Consequently, the functions

$$\begin{aligned} \psi_1 = & P^{-\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}} D_n(\xi), \\ \psi_2 = & P^{-\frac{1}{2}} z^{\frac{1}{2}} D_{-n-1}(i\xi) \end{aligned} \quad (7)$$

are very good approximations to the solutions of the wave equation near $y=0$. These solutions have the advantage of being one-valued. For bound states, the parabolic cylinder function is expressible in terms of a Hermite polynomial.

The solution (7) has numerous applications. For example, a solution valid near the minimum of a potential trough yields an accurate evaluation of the energies of the low-lying levels of the potential. Also, a solution valid near the maximum of a potential barrier determines accurately the transmission coefficient of particles having energies nearly equal to the height of the barrier. The simple asymptotic form of the single-valued parabolic cylinder function readily yields the "connection" between the asymptotic solutions of (1).

* Supported in part by the U. S. Office of Naval Research.

¹ S. Goldstein, Proc. London Math. Soc. 33, 246 (1932); R. E. Langer, Trans. Am. Math. Soc. 36, 90 (1934); E. Guth and C. J. Mullin, Phys. Rev. 59, 575 (1941); S. C. Miller and R. H. Good, Phys. Rev. 91, 174 (1953).

² The terminology and the transformations used here are similar to those employed by I. Imai [Phys. Rev. 74, 113 (1948) and Phys. Rev. 80, 1112 (1950)] in obtaining an accurate solution to the wave equation near a linear turning point.

³ E. T. Whittaker and G. N. Watson, *Modern Analysis* (Cambridge University Press, London, 1940), fourth edition, p. 347.

The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*

FRANZ URBACH

Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, New York

(Received October 9, 1953)

IN an extensive investigation of the sensitivity spectrum of various types of photographic emulsions, it was noticed that, for the simplest unsensitized emulsions, the plot of the logarithm of sensitivity versus frequency approaches a straight line, as shown in Fig. 1.¹ For pure silver bromide emulsions near room temperature, the slope of this line was found to be very near to $1/kT$. If this behavior is more than a mere coincidence, it should be expected to occur over a reasonable temperature range. In the wavelength range of low sensitivity, the absorption coefficient of the halide is expected to be proportional to the sensitivity. A set of measurements carried out by F. Moser, of these laboratories, of the absorption spectrum of silver bromide crystals in the region of the absorption edge showed that the relation $d \log e/d\nu = -1/kT$ is closely approached for absorption coefficients e of the order of 10^{-1} cm^{-1} for temperatures ranging at least from 200°K to 620°K (Fig. 2). The absorption spectrum behaves in this range as if, by

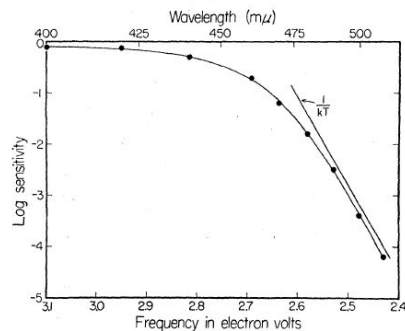


Fig. 1. Spectral sensitivity of an unfinished pure AgBr emulsion at 22°C.

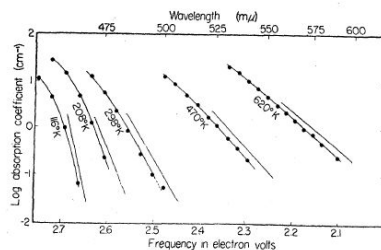


Fig. 2. Temperature dependence of absorption of an AgBr crystal. The straight lines are the $1/kT$ slopes at the corresponding temperatures.

some mechanism not known in detail, the thermal energy were contributing directly to the transitions responsible for the absorption edge. An analysis of data from various sources on materials, such as AgCl ,² Ge ,³ TiO_2 ,⁴ and CdS ,⁵ indicates a somewhat similar behavior, with slopes within a factor of 2 of $1/kT$, in regions of sufficiently high temperatures and low absorption constants.

Attempts to provide a more precise formulation and a definite theoretical basis for this apparent regularity have not been successful. More detailed data and some theoretical considerations will be published elsewhere.

* Communication No. 1620 from the Kodak Research Laboratories.

¹ See also the data of J. Eggert and M. Biltz, Trans. Faraday Soc. 34, 892 (1938); J. Eggert and F. G. Kleinschrod, Z. wiss. Phot. 39, 155 (1940), and of M. Biltz, J. Opt. Soc. Am. 39, 994 (1949).

² Measurements in these laboratories and recent data by M. A. Gilleo, Phys. Rev. 91, 534 (1953).

³ M. Becker and H. Y. Fan, Phys. Rev. 76, 1530 (1940).

⁴ D. C. Cronmeyer, Phys. Rev. 87, 876 (1952).

⁵ C. C. Klick, Phys. Rev. 89, 274 (1953).

Nuclear Spin of Bi^{210}

MARK FRED, FRANK S. TOMKINS, AND RAYMOND F. BARNES
Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois
(Received September 21, 1953)

THE hyperfine structure of $\lambda 3067$, the resonance line of $\text{Bi } I$, has been investigated for ordinary bismuth and for Bi^{210} with a large grating spectrograph. Solutions of the samples were evaporated on the ends of $\frac{1}{8}$ -in. diameter silver electrodes and were then excited in a dc arc. A cylindrical lens was mounted in front of the photographic plate to shorten the astigmatic line image, giving a strong exposure in the third order of the grating (0.61A/mm) with 10^{-2} gram of bismuth. Under these conditions

F. Urbach The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids // Phys Rev. – 1953. – V. 93. – P. 1324.

Форма довгохвильового краю поглинання більшості бінарних і складних кристалічних напівпровідників описується експоненціальною залежністю (правилом Урбаха):

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left\{-\frac{(h\nu - E_0)/kT}{w}\right\} = \alpha_0 \exp\left\{-\frac{(h\nu - E_0)/w}{kT/\sigma}\right\} \quad (10)$$

де α – коефіцієнт поглинання як функція енергії фотонів $h\nu$ і температури T ; α_0 , $h\nu_0$ – сталі; k – стала Больцмана; **відношення σ/kT – характеризує нахил краю поглинання при даній температурі, $w = kT/\sigma$ – енергетична ширина краю поглинання.** Параметри, що входять у вираз (10), досить чутливі до різного роду розупорядкування кристалічної ґратки. Параметр σ у виразі (10) залежить від температури і описується співвідношенням :

$$s = s_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_\phi} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_\phi}{2kT}\right), \quad (11)$$

де σ_0 – параметр, зв'язаний з константою екситон-фононої взаємодії (ЕФВ) g співвідношенням, як $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$, $\hbar\omega_\phi$ – параметр, який для багатьох випадків збігається з енергією фононів, які приймають участь у формуванні краю власного поглинання.

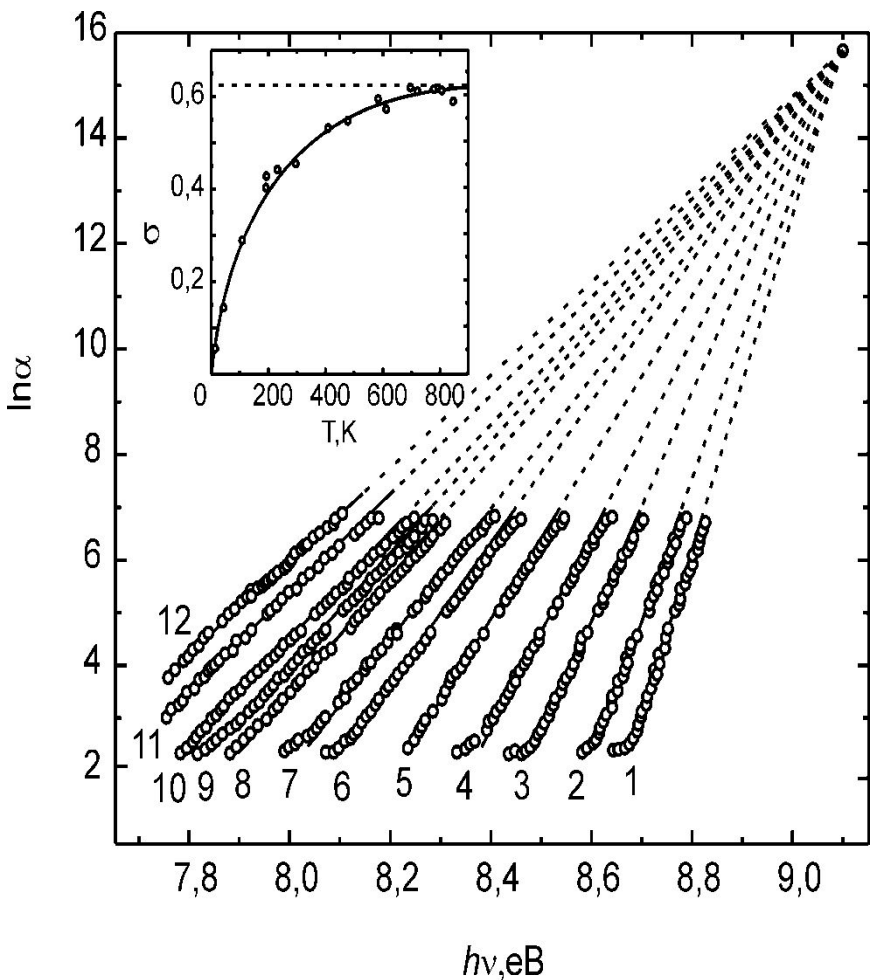


Рис. 6. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалічного SiO_2 (кристалічний кварц) при різних температурах T , К: 1 – 110, 2 – 196, 3 – 235, 4 – 293, 5 – 403, 6 – 473, 7 – 578, 8 – 608, 9 – 692, 10 – 708, 11 – 768, 12 – 788. На вставці наведено температурну залежність параметра σ .

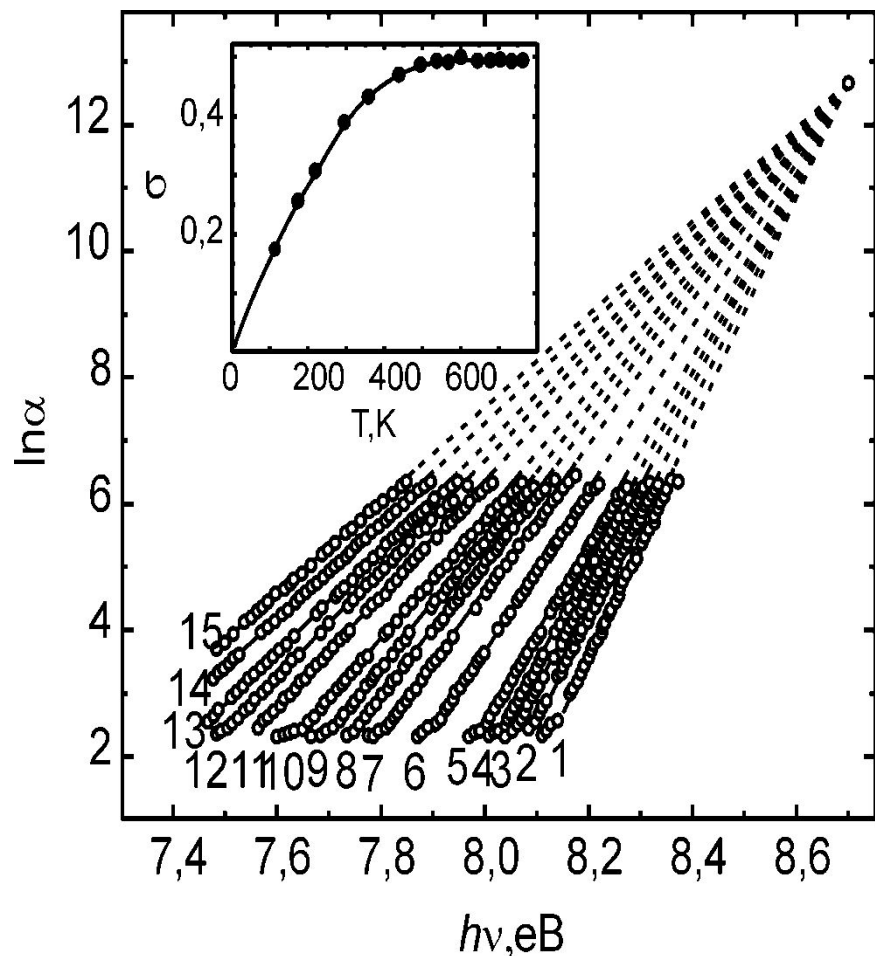


Рис. 7. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання склоподібного SiO_2 (кварцове скло) при різних температурах T , К: 1 – 113, 2 – 173, 3 – 218, 4 – 293, 5 – 359, 6 – 428, 7 – 488, 8 – 533, 9 – 558, 10 – 598, 11 – 643, 12 – 673, 13 – 703, 14 – 738, 15 – 768. На вставці наведено температурну залежність параметра σ .

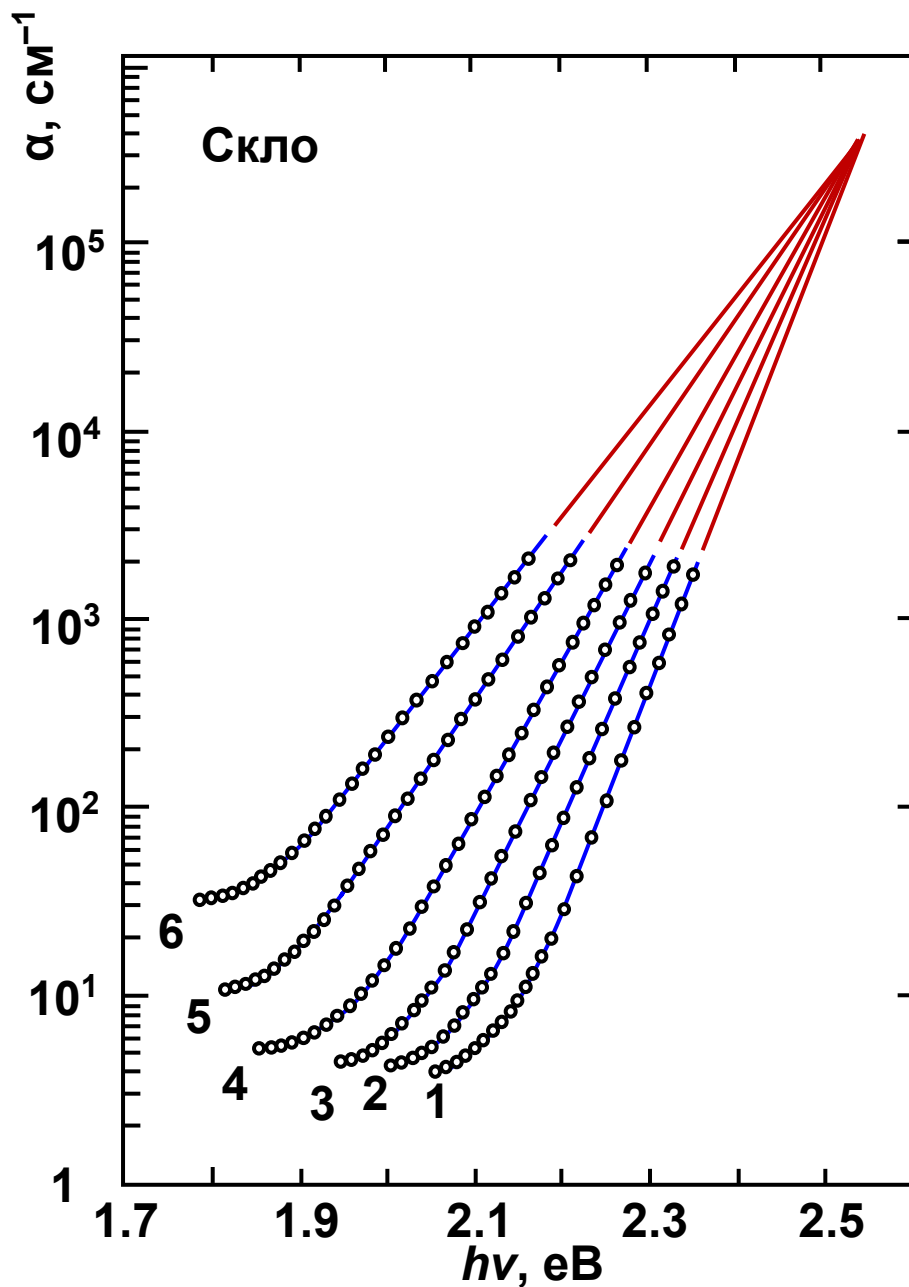
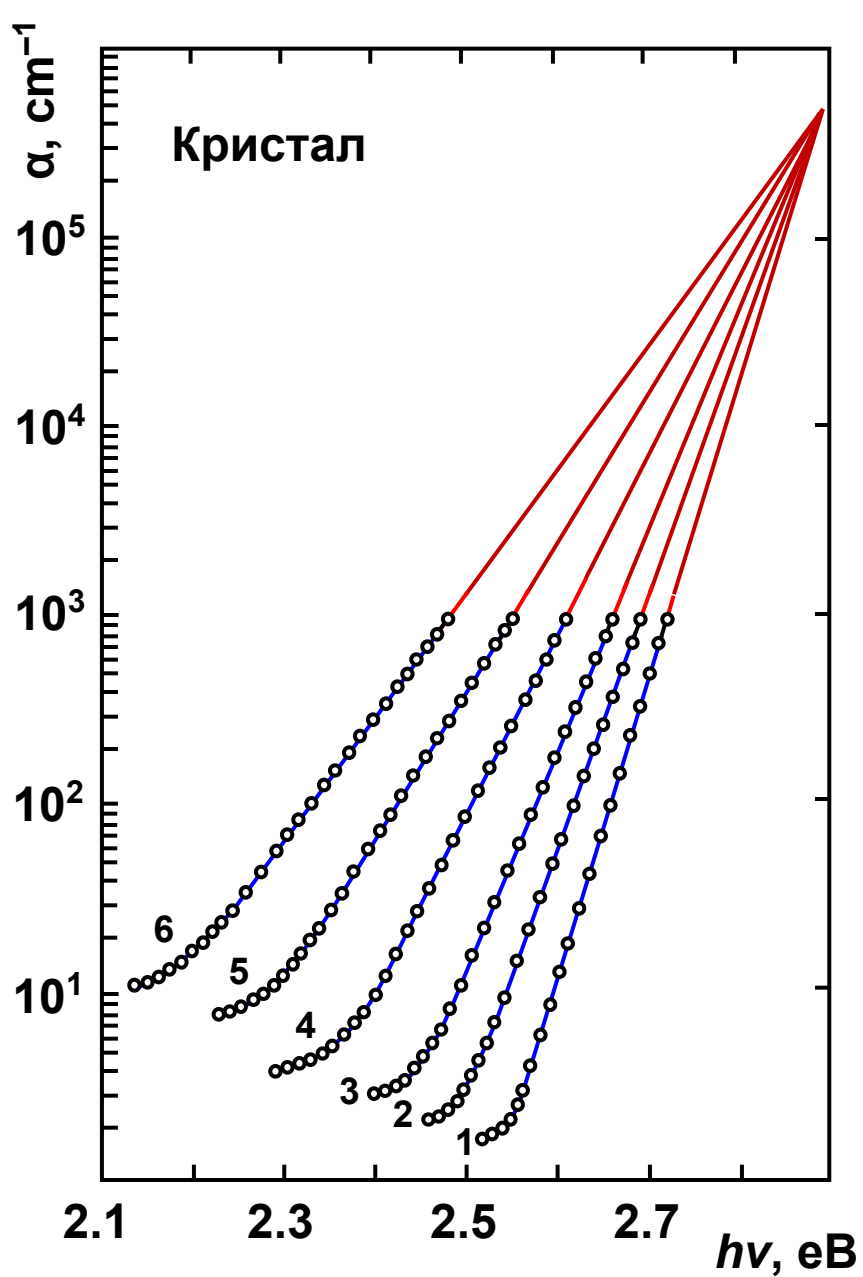


Рис. 8. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалічного та склоподібного PbGeS_3 . T, K : 1 – 77, 2 – 150, 3 – 220, 4 – 300, 5 – 368, 6 – 469.

КРАЙ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ ОКСИДНИХ І ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ

Форма спектральних кривих коефіцієнта поглинання $\alpha = f(h\nu)$ усіх аморфних і склоподібних напівпровідників виявляється подібною і характеризується наявністю трьох розділених за енергією ділянок (рис. 9): *A* – низькоенергетична ділянка оптичного хвоста, яка залежить від досконалості структури і наявності чужорідних домішок, *B* – експоненціальна ділянка і високоенергетична ділянка *C*, для якої $\alpha(h\nu) \cdot h\nu \sim (h\nu - E_0)^2$, $h\nu > E_0$. Квадратичну залежність величини $\alpha(h\nu) \cdot h\nu$ від $h\nu$ одержали також Девіс та Мотт, виходячи із інших міркувань:

$$\alpha \cdot h\nu = B(h\nu - E_0)^2. \quad (12)$$

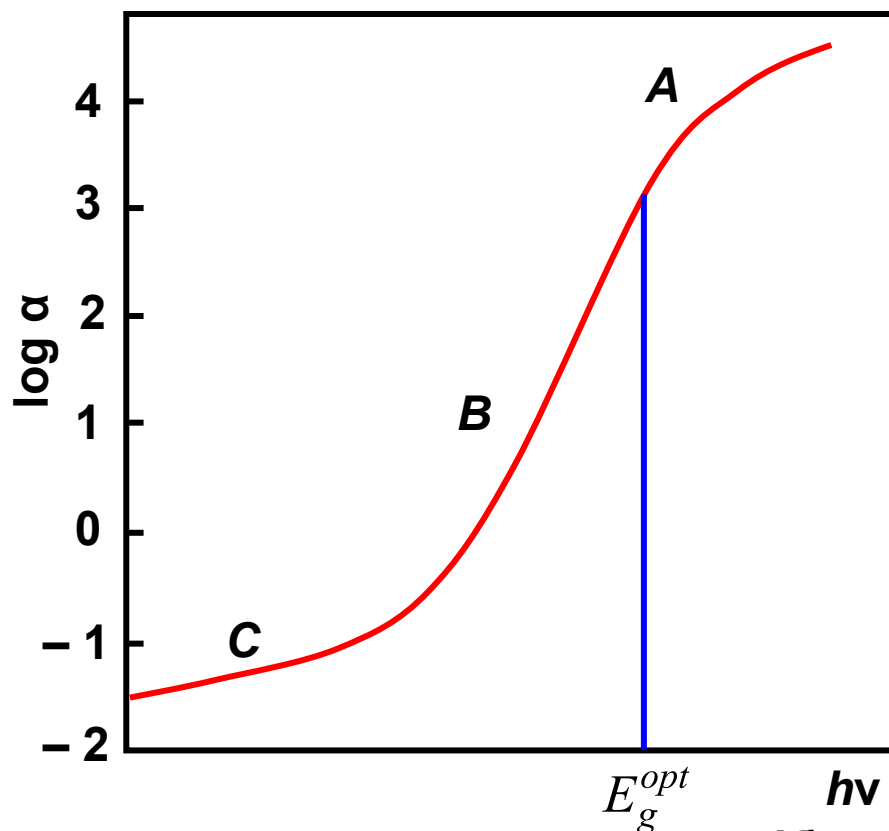
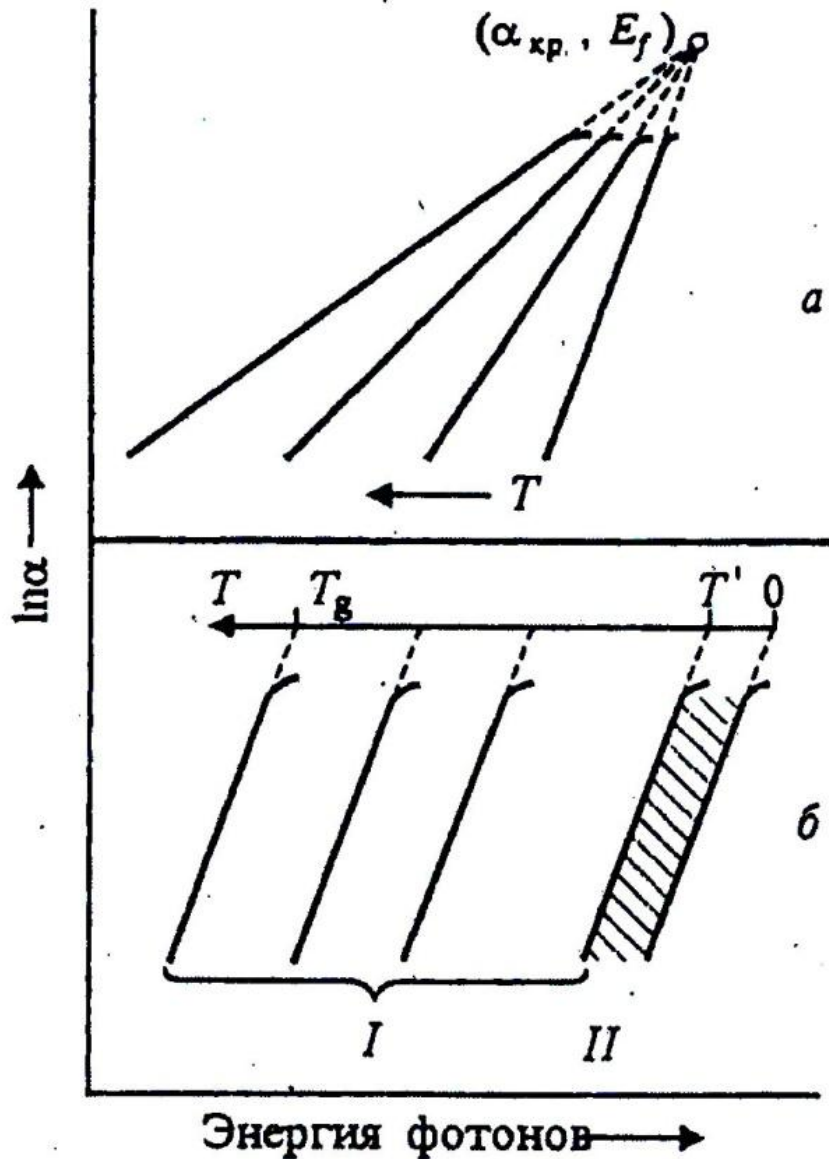


Рис. 9. Типова форма краю поглинання в склоподібних напівпровідниках.

ДВА ВАРІАНТИ ПРАВИЛА УРБАХА У СКЛІ



На відміну від кристалів, в оксидних і халькогенідних стеклах реалізуються два можливі варіанти правила Урбаха: кристалічне (10) і модифіковане (13) запропоноване авторами [Вайнштейн І.А. и др. // Физ. хим. стекла. 1999. Т. 25, № 1. С. 85–95] для опису спектрально-температурної поведінки спектрів оптичного поглинання в області краю стекол:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0} + \frac{T}{T_0}\right), \quad (13)$$

де α_0 – константа, T_0 – деяка характеристична температура, яка зв'язана з параметром статичного розупорядкування E_0 , $1/E_0 = \partial \ln \alpha / \partial h\nu$ – температурно-незалежний логарифмічний нахил спектральної характеристики.

КРАЙ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО І СКЛОПОДІБНОГО GeSe₂

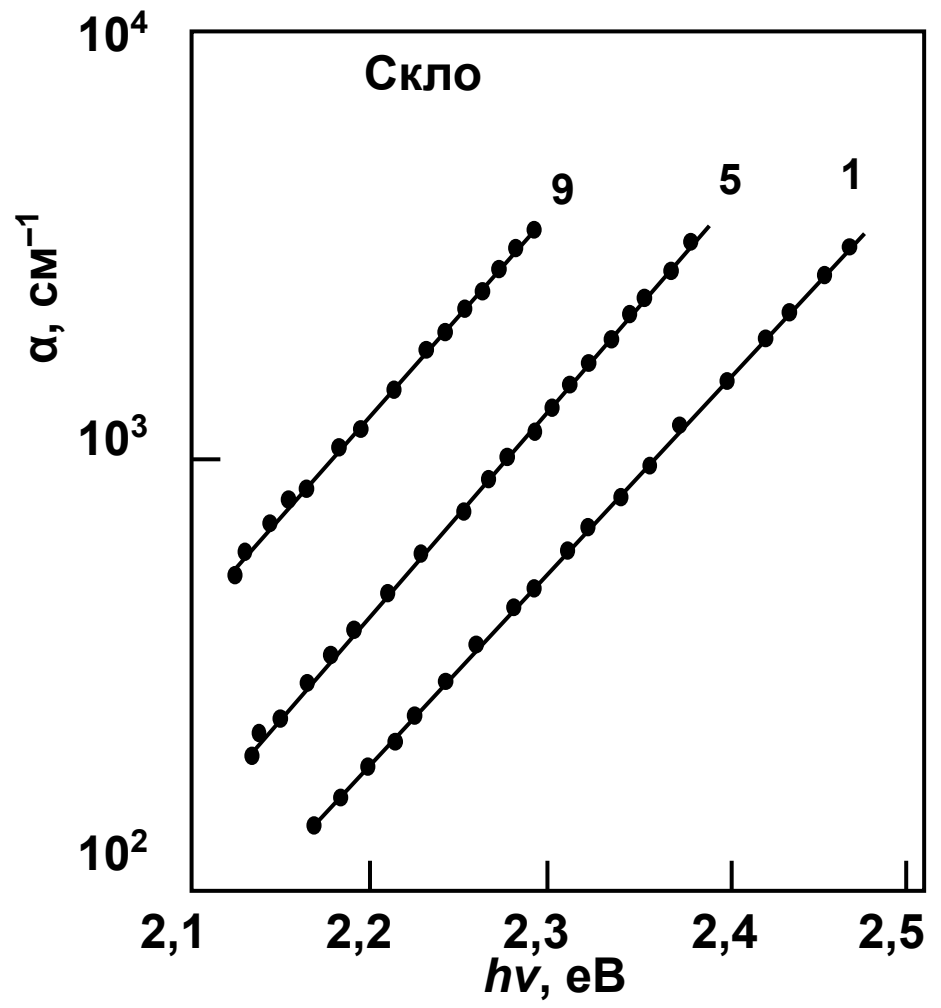
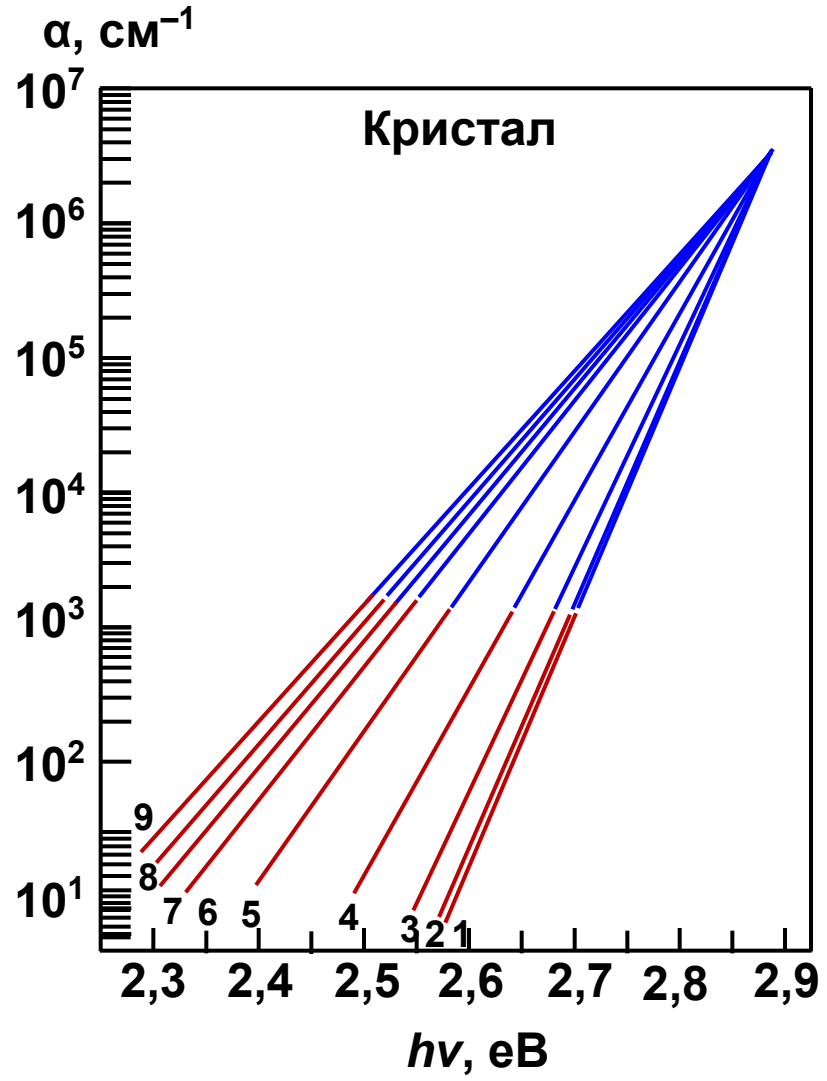


Рис. 8. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання *k*- і *s*-GeSe₂.
T, К: 1 – 77, 2 – 85, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 270, 8 – 285, 9 – 300.

Край поглинання стекел As_2S_3 і GeS_2

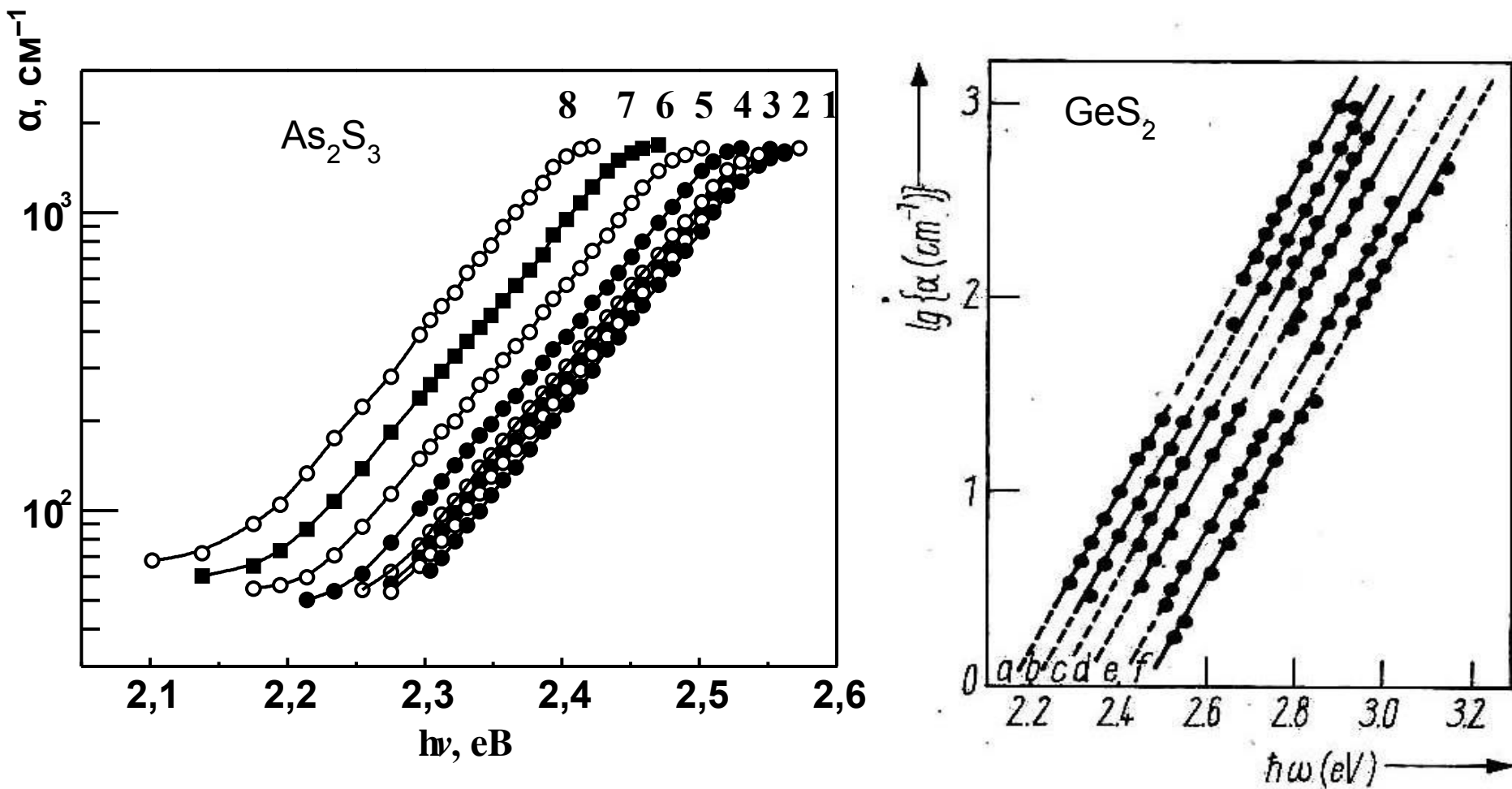


Рис. 7. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання стекел As_2S_3 (а) і GeS_2 (б). T, K : 1 – 77, 2 – 85, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 150, 6 – 200, 7 – 250, 8 – 300.

Вираз (13) відображає зміщення краю поглинання зі збільшенням температури зразка в довгохвильову область без зміни параметра нахилу E_0 . Другий доданок у показнику експоненти (13) відображає лінійну температурну залежність краю поглинання, яка має місце в інтервалі температур від близьких до кімнатної і вище аж до T_g .

У загальному вигляді експоненціальна залежність коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання описується виразом:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_g^*(T)}{W(X, T)} \right] \quad (14)$$

де α_0 – емпіричний параметр, $E_g^*(T)$ – оптична ширина забороненої зони, яка визначалась на рівні поглинання $\alpha_0 = 10^3 \text{ см}^{-1}$, $h\nu$ – енергія фотонів, $W(X, T)$ – енергетична ширина експоненціального краю поглинання. Параметр $W(X, T)$ у виразі (14) характеризує протяжність хвостів густини станів усередині оптичної ширини забороненої зони. Його можна розглядати як міру розупорядкування матеріалу і у загальному випадку відображає вклад динамічного (теплові фонони) та статичного (“заморожені” фонони) розупорядкування, через зміщення u з їх положення рівноваги:

$$E_0(T, X) = K \left(u_T^2 + u_X^2 \right) \quad (15)$$

де X – геометричний параметр матеріалу, який використовують для характеристики статичного розупорядкування; u_T^2 – середньоквадратичний тепловий зсув; u_X^2 – середньоквадратичний зсув атомів, зумовлений “замороженими” фононами.

Коефіцієнт K тут має зміст константи деформаційного потенціалу другого порядку. У випадку склоподібних напівпровідників, у яких домінує статичне розупорядкування $(W_S^2)_{stat} \gg (W_S^2)_{dyn}$, тому, нехтуючи вкладом динамічного розупорядкування можна записати:

$$E_g^*(T, X) = E_0(X) = E_0 \quad (16)$$

В умовах паралельного зсуву краю поглинання його температурна залежність $h\nu(T)$ повністю співпадає з температурною зміною $E_g(T)$:

$$h\nu(0) - h\nu(T) = E_g(0) - E_g(T) = \beta T, \quad (17)$$

а функція $h\nu(T)$ може бути записана у наступному вигляді:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T, \quad (18)$$

де $E_g(0)$ – ширина забороненої зони при нульовій температурі, $\beta = dE_g/dT$ – температурний коефіцієнт ширини забороненої зони.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КРАЙ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Розглянемо вплив температури на зміщення краю поглинання, тобто на температурну залежність ширини оптичної псевдощілини. На рис. 8 представлені температурні залежності E_g^* кристала GeSe_2 , одержані із аналізу температурної поведінки урбахівського краю поглинання як (див. формулу (10)):

$$E_g^*(T) = E_0 - w(T) \ln(a_0 / a^*) \quad (19)$$

де $a^* = 10^3 \text{ см}^{-1}$. Температурні зміни ширини забороненої зони напівпровідників, як відомо, визначаються двома вкладками – тепловим розширенням ґратки та ЕФВ. Температурна поведінка E_g^* за рахунок ЕФВ описується в моделі Ейнштейна наступним співвідношенням:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right] \quad (20)$$

де $E_g^*(0)$ – ширина забороненої зони при 0 К, S_g^* – безрозмірна постійна, θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих осциляторів.

Інший важливий параметр урбахівського краю поглинання, а саме урбахівська енергія, яка є мірою ступеня його розмиття і, відповідно, мірою ступеня розупорядкованості кристалічної ґратки, у моделі Ейнштейна описується як:

$$E_U = (E_U)_0 + (E_U)_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right] \quad (21)$$

де $(E_U)_0$ та $(E_U)_1$ – постійні величини.

Було показано, що урбахівська енергія E_U визначається не тільки температурним, але й структурним розупорядкуванням:

$$E_U(T, X) = K \left\langle u^2 \right\rangle_T + \left\langle u^2 \right\rangle_X \quad (22)$$

де K – константа, $\left\langle u^2 \right\rangle_T$ та $\left\langle u^2 \right\rangle_X$ – середньоквадратичні відхилення (зміщення) атомів від їх рівноважних позицій, викликані відповідно температурним та структурним (топологічним) розупорядкуванням кристалічної ґратки. Оскільки зміщення атомів від рівноважних позицій веде до зміни електричного потенціалу кристалічної ґратки, то формулу (15) можна записати як

$$E_U = k_0(W_T^2 + W_X^2) = (E_U)_T + (E_U)_X \quad (23)$$

де k_0 – константа, W_T^2 – середньоквадратичне відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликане температурним розупорядкуванням, W_X^2 – середньоквадратичне відхилення, що характеризує структурне розупорядкування. Згідно з літературними даними, температурний $(E_U)_T$ та $(E_U)_X$ структурний внески в E_U є незалежними, еквівалентними та адитивними. Температурне розупорядкування відбувається за рахунок теплових коливань ґратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок ЕФВ. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним (викликаним внутрішніми дефектами структури, наприклад, вакансіями, дислокаціями) та індукованим (викликаним такими зовнішніми чинниками, як відхилення від стехіометрії, легування, іонна імплантація, гідрогенізація, інтенсивне наświetлення і т.д.). Вплив обох типів розупорядкування на урбахівську поведінку краю поглинання кристалічних та аморфних напівпровідників теоретично обґрунтовано в роботах.

Аналогічно залежність ширини оптичної псевдощільнини E_g^* від температури та структурного розупорядкування може бути представлена як

$$E_g = E_{g,0} - k_g (W_T^2 + W_X^2) \quad (24)$$

де k_g – константа, $E_{g,0}$ – ширина забороненої зони ідеального кристалу при відсутності розупорядкування. З іншого боку, враховуючи лінійний зв'язок (17) між урбахівськими параметрами E_g^* та E_U , його можна представити в іншому вигляді

$$E_g(T, X) = E_g(0,0) - D_g \langle u^2 \rangle_0 [E_U(T, X) / E_U(0,0) - 1] \quad (25)$$

де $E_g(0,0)$ – ширина забороненої зони при $T = 0$ К; $\langle u^2 \rangle_0$ – середньоквадратичне відхилення (зміщення) атомів від їх рівноважних позицій при $T = 0$ К;

$$D_g = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_g}{\partial u^2} \bigg|_{u=0} \quad - \text{деформаційний потенціал другого порядку, який визначає}$$

температурну поведінку забороненої зони.

При наявності композиційного розупорядкування, яке має місце у кристалах твердих розчинів, вже недостатньо користуватися наближенням еквівалентності структурного та температурного розупорядкування, а формули (24) та (23) набувають вигляду

$$E_U = k_0 (W_T^2 + W_X^2 + W_C^2) \quad (26)$$

$$E_g = E_{g,0} - k_g (W_T^2 + W_X^2 + W_C^2) \quad (27)$$

де W_C^2 – середньоквадратичне відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої кристалічної структури, яке викликане композиційним розупорядкуванням внаслідок взаємо заміщення атомів у кристалах твердих розчинів.

**АКУСТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ**

Дифракція світла на пружних хвилях широко використовується в різних акустооптичних пристроях (АОП), призначених для модуляції й просторового керування лазерним випромінюванням. При створенні акустичних модуляторів і дефлекторів вирішальним фактором є вибір матеріалу світлозвукопроводу, який характеризується певним набором властивостей, від яких залежать якість й ефективність роботи таких пристроїв. Кількісну оцінку потенційних можливостей акустооптичних матеріалів проводять із урахуванням наступних вимог, які ставляться до технічних характеристик модулятора:

- велике значення коефіцієнта акустооптичної якості M_2 матеріалу світлозвукопроводу, який визначає акустооптичну потужність, необхідну для одержання заданої ефективності дифракції;
- висока швидкість ультразвуку в середовищі звукопроводу;
- мале поглинання акустичних хвиль у матеріалі світлозвукопроводу, що забезпечує зберігання без помітних спотворень форми апаратної функції пристрою;
- висока оптична якість матеріалу світлозвукопроводу, насамперед оптична однорідність, яка забезпечує необхідне просторово-частотну роздільну здатність модулятора;
- досить великий коефіцієнт електромеханічного зв'язку матеріалу пьезоперетворювача, який забезпечує можливість одержання широкої смуги пропускання модулятора при ефективному електричному узгодженні його входу.
- доступність і стабільність матеріалу в технологічному, конструктивному й експлуатаційному відношеннях.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Акустичні й акустооптичні вимірювання виконані на однорідних відпалених зразках розміром 10×6×6 мм, вирізаних з об'ємних злитків з наступним тонким шліфуванням і оптичним поліруванням плоскопаралельних торців і двох бічних граней. Дослідження акустооптичних властивостей проводили на довжині хвилі випромінювання He-Ne лазера 0,633 мкм. Швидкості поширення поздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль визначали акустооптичним методом шляхом вимірювання частотного інтервалу Δf між сусідніми максимумами дифракційних картин при збудженні ультразвукових хвиль у зразку. Коефіцієнт загасання ультразвуку ($\alpha_{ак}$) визначали методом оптичного зондування.

Для вимірювання коефіцієнта акустооптичної якості M_2 використовували метод Діксона-Коена, який дозволяє проводити вимірювання як на поздовжніх, так і на поперечних акустичних хвилях. У цьому методі вимірюють інтенсивність дифрагованого світла в еталонному і досліджуваному зразках при проходженні крізь них акустичного імпульсу в прямому (I_1 і I_4) і зворотному (I_3 і I_5), після відбивання від вільної грані, напрямках, а коефіцієнт акустооптичної якості розраховують по формулі:

$$M_{2зв} = M_{2ет} \frac{I_4 \times I_5}{I_1 \times I_3}^{1/2} \quad (1)$$

В якості еталонного зразка використовували плавлений кварц, коефіцієнт акустооптичної якості якого відомий (табл. 1).

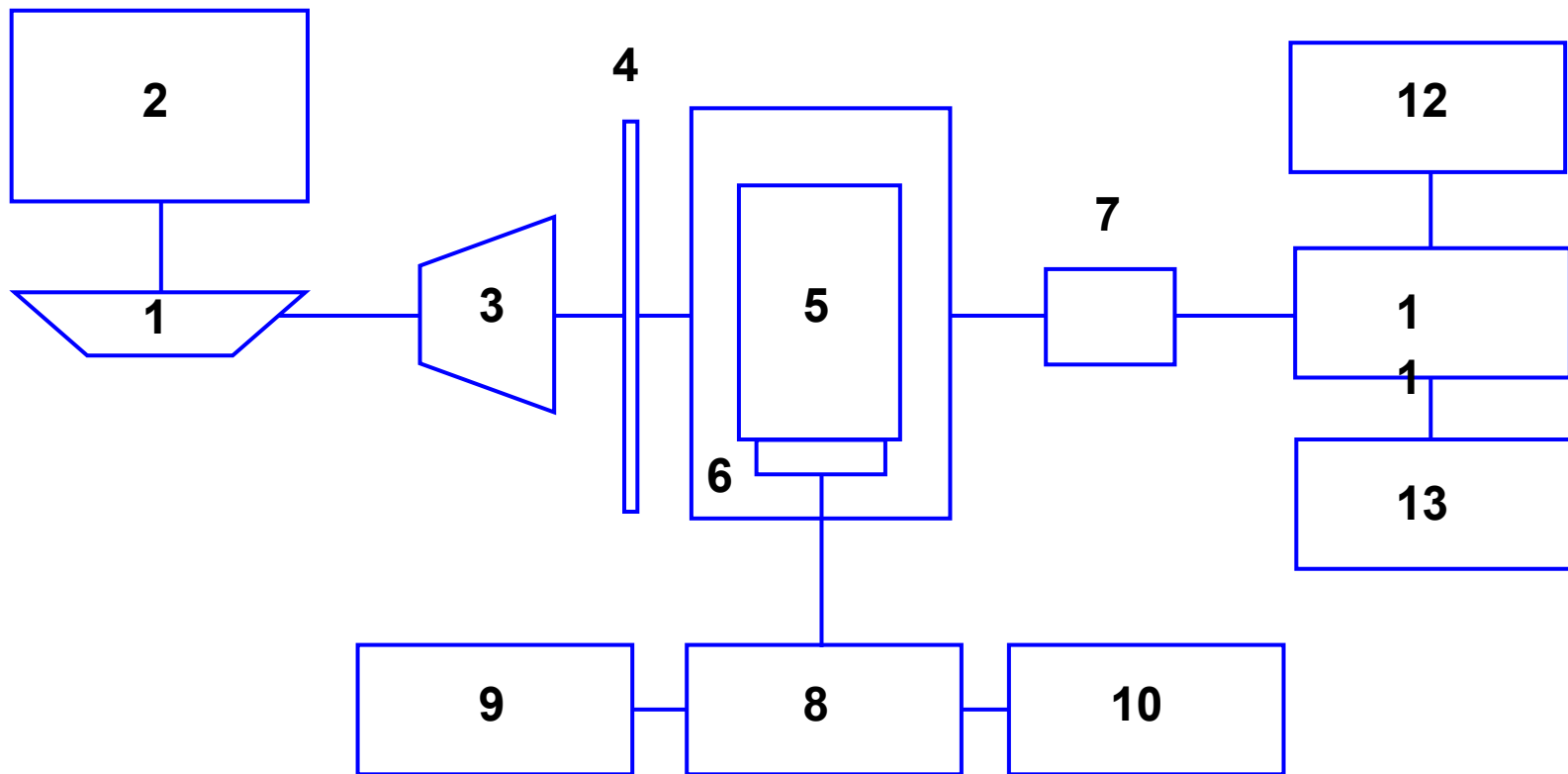


Рис. 1. Блок-схема установки для дослідження акустооптичних властивостей стекол:

1 - лазер ЛГ-75,

3 - телескоп,

5 - зразок,

7 - нейтральні фільтри,
9 - імпульсний генератор Г5-15,

10 - частотомір ЧЗ-34А,

12 - Блок живлення 5ЕЛ ВС-22,

2 - блок живлення до ЛГ-75,

4 - діафрагма,

6 - п'єзоперетворювач,

8 - генератор ВЧ коливань ГЗ-19А,

11 - ТЕП ФЕУ-77,

13 - осцилограф СІ-71.

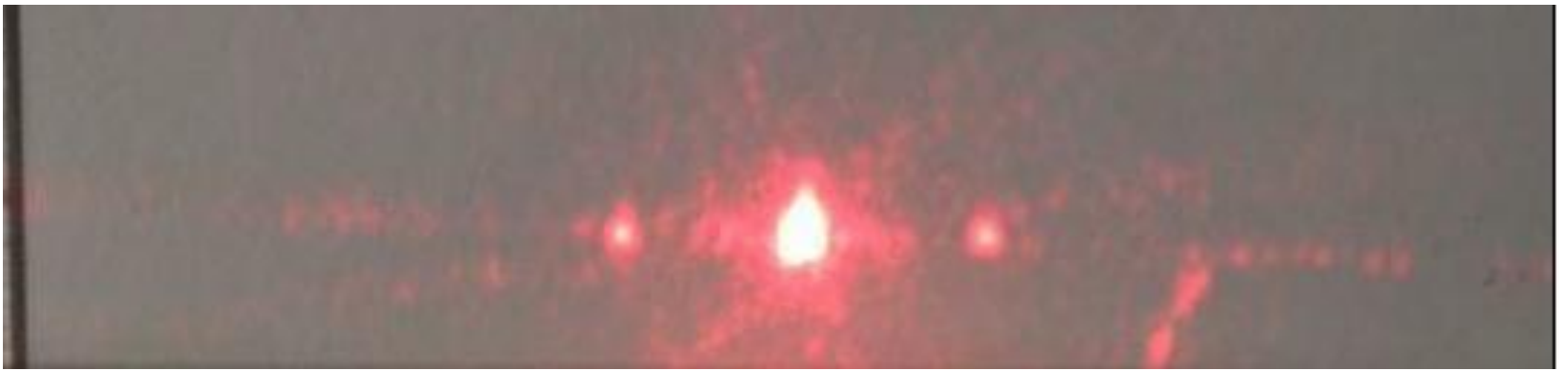


Рис. 2. Дифракційна картина для скла.

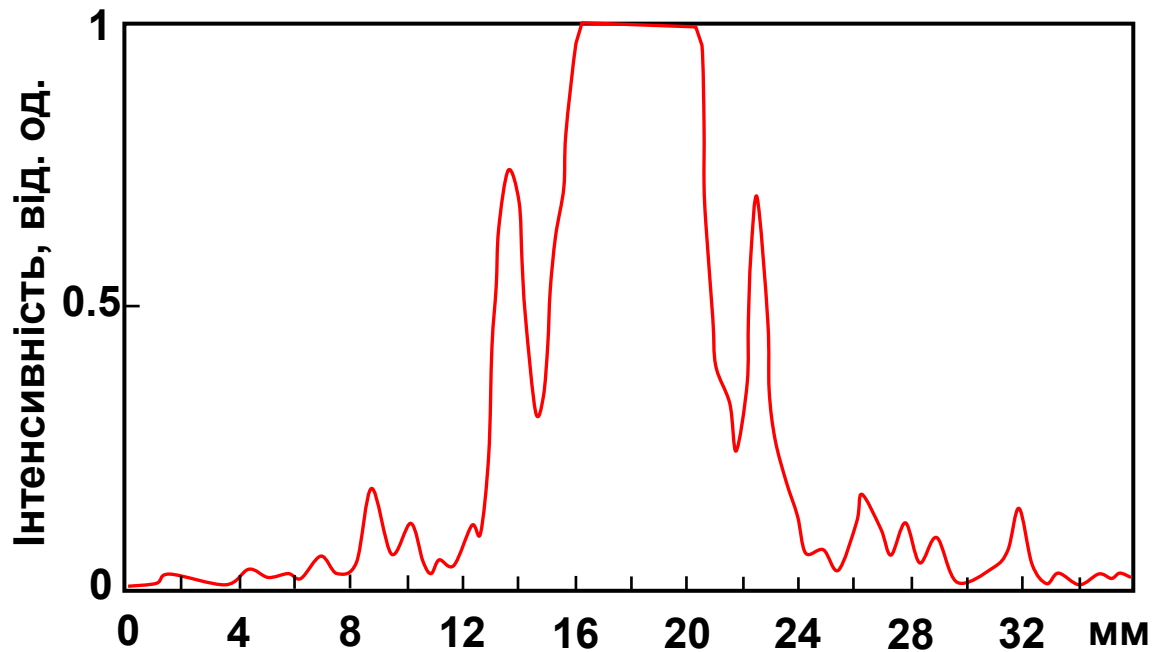


Рис. 3. Дифракційна картина лазерного випромінювання довжиною 0,63 мкм на ультразвукових стоячих хвилях з частотою 24 МГц.

Акустооптична комірка представляла собою світлозвукопровід з халькогенідного скла прямокутної форми, торцева грань якого приклеювалася до еталонного зразка із кварцу з перетворювачем. При створенні акустооптичного пристрою важливу роль відіграє п'єзоелектричний перетворювач і спосіб його кріплення до акустичного середовища. П'єзоелектричним перетворювачем служили монокристалічні пластини з ніобату літію LiNb_3 36°Y -зрізу для збудження поздовжніх звукових хвиль і 163°Y -зрізу – для поперечних хвиль. Джерелом електричної потужності служив генератор ГЗ-44. При низьких робочих частотах (менше 120 МГц) для кріплення п'єзоперетворювача до досліджуваного зразка використовували епоксидну смолу, акустичний імпеданс якої підвищували шляхом введення до її складу порошкоподібних наповнювачів з алюмінію і вольфраму. Для компенсації ємнісної реактивної провідності перетворювача і узгодження його еквівалентного опору із внутрішнім опором генератора використовували резонансний контур.

АКУСТИЧНІ ТА АКУСТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ

Основним параметром акустооптичного матеріалу є коефіцієнт акустооптичної якості M_2 , що характеризує внутрішню ефективність дифракції незалежно від геометрії взаємодії:

$$M_2 = n^2 p_{ij}^2 / \rho u^3, \quad (2)$$

де n – показник заломлення, p_{ij} – пружнооптична константа, ρ – густина, u – швидкість звукової хвилі, i – індекс поляризації світла, j – індекс деформації в матричному представленні (у випадку скла $i, j = 1, 2, 4$).

Як видно із співвідношення (2), для створення акустооптичних модуляторів найбільш перспективними є матеріали з великим показником заломлення і малою швидкістю звуку, що характерно для стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$. З табл. 1 видно, що для більшості складів стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ коефіцієнт акустооптичної якості M_2 перевищує цей параметр плавленого кварцу приблизно на два порядки величини. Причиною тому, як раз і є той факт, що в стеклах великий показник заломлення поєднується з меншою швидкістю ультразвукових хвиль, у порівнянні з цими ж параметрами плавленого кварцу.

В акустооптичних пристроях крім досягнення певної ефективності дифракції, необхідно забезпечити її існування в деякій смузі частот Δf . З урахуванням смуги частот Δf ефективність дифракції визначається іншим параметром якості:

$$M_1 = n^7 p^2 / \rho u, \quad (3)$$

який об'єднує основні вимоги, які ставляться до властивостей матеріалів для акустооптичних пристроїв.

Нарешті, існує ще третє визначення коефіцієнта акустооптичної якості, запропоноване Діксоном:

$$M_3 = n^7 \rho^2 / \rho u \quad (4)$$

З виразів (2)–(4) випливає, що значення M_1 , M_2 і M_3 максимальні в матеріалів, які мають високі показники заломлення та пружнооптичні коефіцієнти, а також малі значення густини і швидкості ультразвуку.

Важливим параметром акустооптичного матеріалу є швидкість поширення ультразвукової хвилі, значення якої дозволяє визначити фотопружні і акустооптичні властивості халькогенідних стекол. Для оцінки можливості використання халькогенідних стекол в якості матеріалу світлозвукопроводу АО-комірок, крім швидкості ультразвуку, необхідно знати й інші параметри, які визначають коефіцієнти акустооптичної якості матеріалу M_1 , M_2 , M_3 . У табл. 1. наведені значення густини (ρ), показника заломлення (n), швидкостей поширення поздовжньої (u_L) і поперечної (сдвигової) (u_S) ультразвукових хвиль, пружнооптичних коефіцієнтів (ρ_{11} , ρ_{12}), які дозволили розрахувати за допомогою формул (3, 4) значення M_1 , M_3 та інші акустооптичні параметри халькогенідних стекол.

За вимірними значеннями коефіцієнта акустооптичної якості M_2 для двох різних напрямків вектора поляризації \mathbf{E} світлової хвилі паралельно ($M_{2\parallel}$) і перпендикулярно ($M_{2\perp}$) до напрямку поширення ультразвуку, також визначені пружнооптичні коефіцієнти ρ_{11} і ρ_{12} , значення яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Акустооптичні властивості стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ і параметри

Склад	Плавлений кварц	модулятора				
		$\text{Ge}_{34}\text{S}_{66}$	$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	$\text{Ge}_{17}\text{S}_{83}$
Область прозорості, мкм	0.2–4.5	0.4–11	0.4–11	0.4–11	0.4–11	0.4–11
λ , мкм	0.633	0.633	0.633	0.633	0.633	0.633
ρ , г/см ³	2.20	2.790	2.750	2.680	2.570	2.390
n	1.457	2.16	2.11	2.14	2.12	2.01
u_L , м/с	5960	2714	2728	2537	2467	2314
u_S , м/с	3760	1774	1516	1441	1362	1278
$M_{111} \cdot 10^8$, м ² с/кг	8.05	193	135	167	146	70
$M_{211} \cdot 10^{15}$, с ³ /кг	1.56	117	88	114	113	65
$M_{311} \cdot 10^{11}$, м ² с/кг	1.35	70	49	64	62	55
p_{11}	0.121	0.260	0.226	0.246	0.226	0.167
p_{12}	0.270	0.257	0.219	0.239	0.220	0.166
p_{44}	-0.075	0.002	0.004	0.004	0.003	0.001
$\alpha_{ак}$, дБ/см (f = 100 МГц)		2.41	1.48	2.15	2.32	2.5
τ , нс		74	74	79	81	86
Δf_m , МГц		10.2	10.2	9.5	9.3	8.7
f_0 , МГц		83	84	78	76	71
$\eta \Delta f_m$, 10 ³ МГц · Вт ⁻¹		6.14	4.54	5.49	5.29	2.71

Таблиця 2. Акустооптичні властивості кварцу та деяких халькогенідних стекол

Склад	$u_L, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$u_S, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	ρ_{11}	ρ_{12}	$M_{21}, 10^{-15} \text{с}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	$M_3 \cdot 10^{11}, \text{с}^3 / \text{кг}$	L, мм	d, мкм	$P_A, \text{Вт}$	$\rho_A, \text{мкВт} / (\text{МГц} \cdot \%)$
Плавлений кварц	5960		0,121	0,270	1,56	1,35	1,36	35	0,63	630
As_2S_3	2600		0,277	0,272	433	293	0.48	15	0.0029	2.9
As_2Se_3	2250				1090	710	0.2	15	0.022	22
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	2709±10	1706±20				92	2.80	32	0.009	9
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{66}$	2764±10	1774±20	0,14	0,27	126	74	2.89	33	0.011	11
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	2778±10	1784±20	0,16	0,27	110	57	1.63	33	0.015	15
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	2613±10	1646±20	0,16	0,27	96	66	2.13	31	0.013	13
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	2380±10	1449±20	0,15	0,27	106	66	2.30	30	0.013	13
$\text{Ge}_{17}\text{S}_{83}$	2351±10	1481±30	0,18	0,27	94	24	0.98	29	0.035	35

Найбільш чутливою характеристикою до якості матеріалу світлозвукопроводу є частотна залежність коефіцієнта акустичного поглинання. Результати вимірювань загасання поздовжніх ультразвукових хвиль методом оптичного зондування в частотному діапазоні від 30 до 120 МГц у стеклах $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ при кімнатній температурі наведені на рис. 2. У цьому частотному діапазоні характерно невелике загасання ультразвуку, яке залежить від складу стекел $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$. Для склоподібного GeS_2 і стекел, збагачених сіркою, коефіцієнт акустичного поглинання зростає зі збільшенням частоти, і описується залежністю $\alpha_{\text{ак}} = \alpha_0 \cdot f^m$, де показник степені m , знаходиться в інтервалі $1 < m < 2$. Аналізуючи наявні літературні дані коефіцієнта акустичного поглинання для бінарних і потрійних халькогенідних стекел в залежності від їх структури ближнього порядку, автори прийшли до висновку, що найменші значення $\alpha_{\text{ак}}$ мають стекла, структура яких формується тригональними й тетраедричними структурними одиницями. Структура стехіометричного склоподібного GeS_2 сформована винятково тетраедрами $[\text{GeS}_4]$, ув'язаними в ланцюжки, і дійсно це скло характеризується найменшим значенням $\alpha_{\text{ак}} = 1.48$ дБ/см. Для порівняння вкажемо, що для склоподібного As_2S_3 із тригональною структурою ближнього порядку $\alpha_{\text{ак}} = 4.7$ дБ/см, що у три рази перевищує цей параметр склоподібного дисульфїду германію. Порушення стехіометрії стекел стосовно стехіометричного складу GeS_2 вбік надлишку германію супроводжується утворенням крім тетраедричних $[\text{GeS}_4]$ ще й октаедричних $[\text{GeS}_6]$ структурних одиниць, що приводить до росту $\alpha_{\text{ак}}$. Аналогічне збільшення коефіцієнта акустичного поглинання спостерігається також при порушенні стехіометрії убік надлишку сірки, що також пов'язане зі зміною структури ближнього порядку стекел. Введення надстехіометричної сірки приводить до появи в структурній сітці стекел восьмиатомних кілець сірки (S_8).

Критерієм, який визначає режим роботи АОП є параметр:

$$Q = 2\pi \frac{\lambda \cdot L}{\Lambda^2}$$

де L – довжина взаємодії світла з акустичним пучком. При низьких частотах переважає режим Рамана-Ната, а при – бреггівської дифракції.

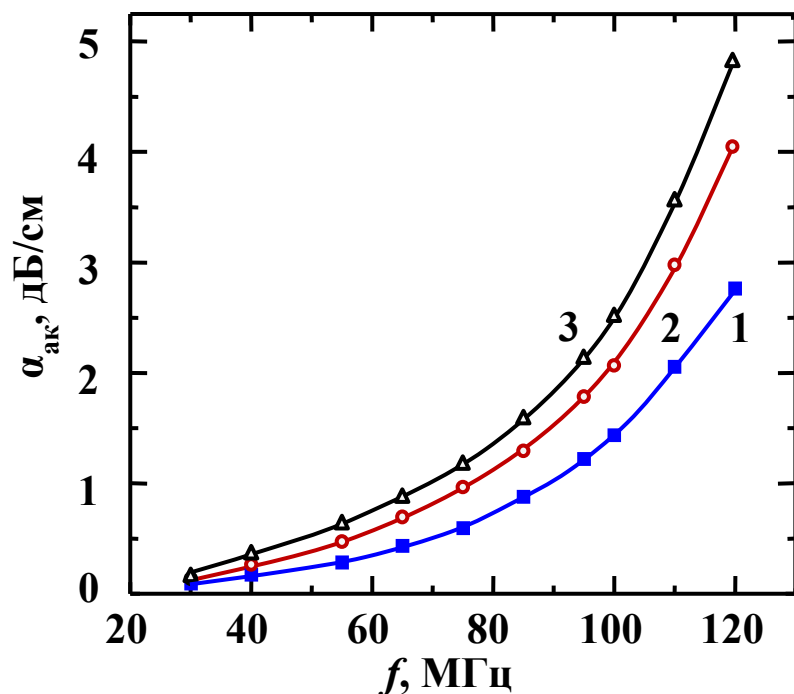


Рис. 2. Частотні залежності коефіцієнта акустичного поглинання стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$, x : 1 – 33; 2 – 30; 3 – 17.

Для стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ значення безрозмірного параметра Q при довжині взаємодії $L = 6-9$ мм і центральній робочій частоті $f_0 = 80$ МГц знаходиться у межах 2.8–3.4. Таким чином, створені на базі стекол $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ акустооптичні пристрої, здатні працювати у режимі близькому до бреггівської дифракції.

Таблиця 2. Акустооптичні властивості кварцу та деяких халькогенідних стекол

Склад	λ , мкм	$M_3 \cdot 10^{11}$, $\text{с}^3/\text{кг}$	L, мм	d, мкм	P_A , Вт	ρ_A , мкВт/(МГц*%)
Плавлений кварц	0,63	1,35	1,36	35	0,63	630
As_2S_3	0.63	293	0.48	15	0.0029	2.9
As_2Se_3	1.15	710	0.2	15	0.022	22
$\text{Ge}_{36}\text{S}_{64}$	0.63	92	2.80	32	0.009	9
$\text{Ge}_{34}\text{S}_{66}$	0.63	74	2.89	33	0.011	11
$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	0.63	57	1.63	33	0.015	15
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	0.63	66	2.13	31	0.013	13
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	0.63	66	2.30	30	0.013	13
$\text{Ge}_{17}\text{S}_{83}$	0.63	24	0.98	29	0.035	35

