

Національна академія наук України  
Інститут фізики напівпровідників

На правах рукопису

КУЛІШ Микола Родіонович

**НЕЛІНІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ ПОГЛИНАННЯ  
В ОБЛАСТІ КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЇ СМУГИ  
НАПІВПРОВІДНИКІВ ТИПУ  $A_2B_6$**

01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Київ 1994



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників НАН України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор КУРИК Михайло Васильович,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор ОЛІЙНИК Валентин Петрович,  
доктор фізико-математичних наук  
КОРБУТЯК Дмитро Васильович.

Провідна організація: Київський національний університет  
імені Т. Г. Шевченко.

Захист відбудеться «25» листопада 1994 р. о 14  
годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.25.01  
при Інституті фізики напівпровідників НАН України за ад-  
ресою:

252650 МСП, Київ 28, проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту  
фізики напівпровідників НАН України.

Автореферат розісланий «18» листопада 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

ЩЕНКО С. С.

ЛНБ ім. В. Стефаника...  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вибір концепції функціонування та архітектурної структури цифрових швидкодіючих оптичних обчислювальних машин, в яких реалізується паралельна обробка інформації, визначається наявною елементною базою (оптичні перемикачі, оптичні транзистори), яка може бути використана для створення вузлів оптичного комп'ютера. Найбільшу швидкодію мають оптичні перемикачі, робота яких обумовлена нелінійностями електронного типу. До них відносяться процес насичення поглинання в області краю фундаментальної смуги поглинання моно- та мікрокристалів  $A_2B_6$ . Однак до виконання даної роботи залишались невизначеними механізми насичення поглинання в області урбаховської частини спектру об'ємних напівпровідників; деякі аспекти впливу інтенсивності світла на поглинання в області екситонних смуг та при зона-зонних переходах, а також впливу обмеженого розміру та гексагональної структури мікрокристалів  $A_2B_6$  на насичення поглинання. Були відсутні критерії оцінки граничних параметрів оптичних перемикачів.

Метою даної роботи є вивчення в широкому температурному інтервалі нелінійного поглинання світла в області краю фундаментальної смуги моно- та мікрокристалів напівпровідників типу  $A_2B_6$ . Особлива мета цих досліджень така:

1. Визначення закономірностей нелінійного поглинання світла в області краю фундаментальної смуги.
2. Визначення впливу обмеженості розміру мікрокристалів на нелінійне поглинання світла в них.
3. З'ясування аналітичних співвідношень, які дозволяють оцінити граничні параметри оптичних перемикачів, користую-

чись значенням параметрів напі: провідників.

Наукова новизна роботи. Сукупність результатів досліджень наведених в дисертаційній роботі, дозволяє сформулювати новий науковий напрям - нелінійна спектроскопія крайового поглинання капівпровідників.

1. Визначено основні закономірності насичення поглинання в області краю фундаментальної смуги моно- та мікрокристалів  $A_2B_6$ .

2. Встановлено спектр поглинання моно- та мікрокристалів в знебар. леному стані.

3. Встановлено механізм насичення поглинання в області урбаховської частини спектру та показано, що він має риси фазового переходу першого роду типу безпорядок-порядок.

4. Встановлена діаграма енергетичних рівнів в квантоворозмірних мікрокристалах та її еволюція при переході до об'ємних монокристалів.

5. Визначений вплив обмеженого розміру мікрокристалів на насичення поглинання в них.

Практична цінність роботи полягає в реалізації оптичного безрезонаторного перемикача та оптичного методу визначення середнього розміру, компонентного складу та ширини забороненої зони мікрокристалів  $A_2B_6$ ; одержані аналітичні співвідношення, які дозволяють оцінити параметри безрезонаторних та резонаторних оптичних перемикачів, користуючись константами напівпровідників.

Рівень реалізації, впровадження наукових розробок. Одержані результати дозволяють приступити до практичної реалізації матриць резонаторних та безрезонаторних оптичних перемикачів абсорбційного типу з швидкістю  $10^{12}$  перем./с.

Оптичний метод визначення параметрів мікрокристалів може бути використаний при дослідженні нанокристалів ширшого класу напівпровідників.

На захист виносяться такі положення:

1. В монокристалах область насичення обмежена з високочастотного боку процесом вимушеного випромінювання, а з низькочастотного – наявністю великомасштабних дефектів ґратки, які формують найменш енергетичну частину хвостів густини станів.

2. В урбахівській частині спектру насичення поглинання викликано перезарядкою мількіх акцепторів. Процес перезарядки супроводжується повним зникненням або сильним зменшенням статичного безпорядку та має риси фазового переходу першого роду типу безпорядок-порядок. При просвітленні коефіцієнт поглинання стрибком зменшується при критичній інтенсивності. Це явище використане для створення безрезонаторних оптичних перемикачів.

3. Частотна залежність коефіцієнта поглинання монокристалів  $A_2B_6$  у знебарвленому стані підкоряється правилу Урбаха. Розмиття краю поглинання в цьому стані обумовлене наявністю динамічного безпорядку.

4. Гранична швидкість матриці перемикачів резонаторного та безрезонаторного типу, яка сформована на площі в  $1 \text{ см}^2$ ,  $\approx 10^{12}$  перем./с.

5. Надзвичайно повільне зростання пропускання стекол, легованих мікрокристалами  $A_2B_6$ , зі зростанням інтенсивності лінійно поляризованого світла викликано участю в поглинанні 2-х валентних підзон, яке реалізується завдяки хаотичній орієнтації гексагональних мікрокристалів  $A_2B_6$  в об'ємі скла.

6. В мікрочисталах  $A_2B_6$  з середнім радіусом  $\bar{r}$ , який менший борівського радіуса екситона, частотна залежність порогу просвітлення має осцилюючий характер. Її наявність викликана осцилюючою залежністю часу життя нерівноважних носіїв струму від  $\bar{r}$ .

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на таких міжнародних конференціях: Координаційна нарада по нелінійній оптиці (Одеса, 1979), XIX Всесоюзний з'їзд по спектроскопії (Томськ, 1983), XII Всесоюзна конференція по когерентній та нелінійній оптиці (Москва, 1985), Міжнародна школа по нелінійній оптиці та кінетиці збуджень (ГДР, Берлін, 1987), 20-й з'їзд по спектроскопії (Київ, 1988), XII Міжнародна конференція по когерентній та нелінійній оптиці (Мінськ, 1988), Нарада-семінар "Оптична бістабільність та оптичні обчислювальні машини" (Мінськ, 1988, 1989), IV Міжнародна конференція по фізиці сполук  $A_2B_6$  (Західний Берлін, 1989), XII Всесоюзна конференція по фізиці напівпровідників (Київ, 1990), Міжнародна конференція "Монокристалічні напівпровідникові матеріали. Наука та прилади" (Бостон, 1992).

По темі дисертації опубліковано 33 роботи, список яких наведений в кінці автореферата.

Особистий внесок автора полягає в узагальненні результатів досліджень, виконаних автором та співробітниками його наукової групи. В спільних роботах Кулішу М.Р. належать постановка задач дослідження, вибору методів їх вирішення, участь в проведенні досліджень, інтерпретації та узагальненні результатів.

Методологія. Предметом дослідження служили пластинчасті монокристали  $CdSe$  та мікрочистали  $CdS_xSe_{1-x}$  з різним компо-

нентним складом і середнім радіусом. Для дослідження властивостей об'ємних зразків застосовувались оптичні (спектри поглинання, люмінесценції, відбивання), фотоелектричні (стаціонарні характеристики фотоструму, спектр фотопровідності, лжкс-амперні характеристики), термічні (темнова провідність, термостимульована провідність), гальваномагнітні (ефект Холла, фото-Холл-ефект) методи, які дозволяють визначити глибину залягання рівнів в забороненій зоні, концентрацію та природу центрів, які їх формують. Для вивчення енергетичного спектру мікрочасток застосовувались лише оптичні методи.

Нелінійне поглинання в об'ємних та квазінульмірних кристалах вивчалось методом однопроменевої спектроскопії з допомогою лазера на барвниках, який працює в спектральній області 450–800 нм і генерує імпульси світла тривалістю 6 або 20 нс з півшириною лінії випромінювання 0,04 нм.

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, 6 глав та висновків. Зміст дисертації викладений на 327 сторінках машинописного тексту та включає 66 рисунків і 17 таблиць. Список літератури містить 394 найменувань.

### Зміст роботи

В главі 1 стисло викладено основні положення про формування енергетичного спектру прямозонних напівпровідників, обговорюються причини розмиття краю поглинання, аналізуються теоретичні наближення, які використовуються при побудові теорії правила Урбаха.

В ідеальному напівпровіднику атоми, які розташовані в вузлах просторової ґратки, формують періодичний кристалічний потенціал. Аналіз руху носія струму в ньому приводить до

енергетичного спектру, який в і зпростішому варіанті являє собою дві параболичні зони дозволених енергій, розділених зоною заборонених енергій. Кожна зона дозволених енергій квазінеперервно заповнена квантовими рівнями. При поглиначчі квантів світла переходи електронів з валентної зони до зони провідності формують спектр поглинання. У випадку прямозонних напівпровідників частотна залежність коефіцієнта поглинання  $K$  описується корневим законом

$$K = A(h\nu - E_{go})^{1/2}, \quad (1)$$

де  $E_{go}$  - ширина забороненої зони, визначена методами лінійної оптики,  $h\nu$  - енергія кванта світла,  $A$  - константа. В ідеальних прямозонних напівпровідниках в області  $h\nu \ll E_{go}$  поглинання світла відсутнє.

Будь яке порушення періодичного розташування атомів у гратці приводить до збурення періодичного потенціалу кристала. В реальних кристалах ці збурення виникають внаслідок теплового руху атомів гратки (динамічний безпорядок) або внаслідок зміщення атомів гратки навколо точкового зарядженого дефекта (статичний безпорядок). Міром безпорядку в середньоквадратичне зміщення атомів гратки від їх рівноважного стану:  $\langle \Delta_{д}^2 \rangle$  та  $\langle \Delta_{с}^2 \rangle$  - при динамічному та статичному безпорядку відповідно. Безпорядок в кристалі є причиною формування потенціального рельєфу та виникнення хвостів густини станів в забороненій зоні. Поглинання світла, яке відбувається з участю хвостів густини станів є причиною розмиття краю поглинання.

Емпірично Урбахом [1\*] встановлено, що частотна залеж-

ність коефіцієнта поглинання в області  $h\nu \leq E_{go}$  має вигляд

$$K = K_0 \exp[(h\nu - E_0)/W]. \quad (2)$$

Величина константи  $K_0$  свідчить про якість кристалу. Константа  $E_0$  пропорційна ширині забороненої зони при абсолютному нулі. Константа  $W$  характеризує ступінь розмиття краю поглинання. В загальному випадку [2\*]

$$W = F[\langle \Delta_D^2 \rangle + \langle \Delta_C^2 \rangle]; \quad (3)$$

$$E_0 = E_{go} - D[\langle \Delta_D^2 \rangle - \langle \Delta_C^2 \rangle], \quad (4)$$

де  $F$  та  $D$  - константи, які не залежать від  $h\nu$ .

Численні дослідження [3\*] показали, що правило Урбаха є універсальним і описує частотну залежність коефіцієнта поглинання при  $h\nu \leq E_{go}$  в усіх досліджених напівпровідниках. Однак до цього часу не створена теорія, в якій об'єкт вважалося би універсальність правила Урбаха. Основна відмінність в теоріях правила Урбаха стосується вибору моделі поповнення дефіциту енергії при поглинанні квантів світла з  $h\nu \leq E_{go}$ .

Всі теоретичні роботи, присвячені дослідженню правила Урбаха, умовно можна віднести до однієї з трьох груп:

1. Тоязава [4\*] та його послідовники вважають, що в кристалі існує лише динамічний безпорядок і дефіцит енергії при  $h\nu \leq E_{go}$  поповнюється за рахунок електрон-(екситон)-фононої взаємодії. Це дозволяє одержати співвідношення (2) і формулу, яка описує залежність  $W$  від температури:

$$I/W = \sigma_0 \{ (2kT_0/h\nu_\Phi) \} t \{ h\nu_\Phi/2kT_c \}, \quad (5)$$

де  $T_c$  - температура,  $h\nu_\Phi$  - енергія фонона,  $\sigma_0 = (2/3)G^{-1}$ , де  $G$  - константа електрон- (екситон)-фононої взаємодії.

2. Редфілд [5\*] та його послідовники вважають, що поповнення дефіциту енергії відбувається за рахунок тунелювання електронів під дією локального поля, яке виникає поблизу точкових заряджених дефектів або внаслідок наявності повздовжніх оптичних фононів. В межах цього наближення вдається одержати формулу (2) та температурну залежність  $W$  у вигляді формули (5).

3. Бонч-Бруєвич [6\*] та його послідовники виходять з припущення, що в кристалі існує лише статичний безпорядок, який формує згладжений потенціальний рельєф. Характеризуючи його оптимальною флуктуацією, вдається одержати частотну залежність коефіцієнта поглинання в вигляді (2) та показати, що в сильно легованих напівпровідниках  $W \propto N^{0.4}$ , де  $N$  - концентрація легуючої домішки.

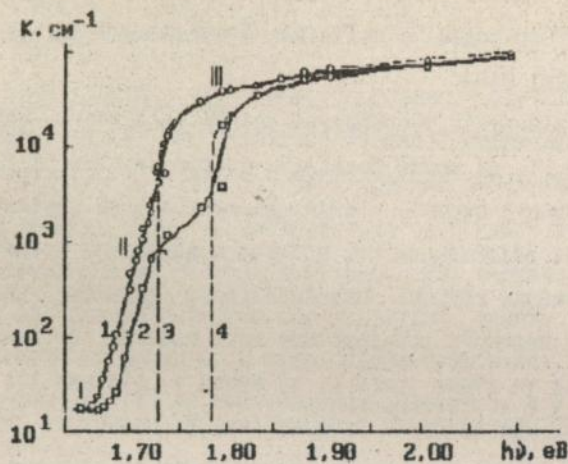
Численні дослідження [2\*, 3\*, 7\*] показали, що в реальних напівпровідниках при температурі, відмінній від абсолютного нуля, одночасно існує як динамічний, так і статичний безпорядок. В цьому випадку зберігається залежність  $K$  від  $h\nu$  типу (2), причому  $W = W_d + W_c$ .  $W_d$  та  $W_c$  - характеризує ступінь розмиття краю поглинання відповідно за рахунок динамічного та статичного безпорядку.

В главі 2 обґрунтовано вибір CdSe як об'єкта дослідження, стисло описано методики експерименту та наведені дані про характер залежності пропускання від інтенсивності світла, проаналізовані механізми насичення поглинання в області

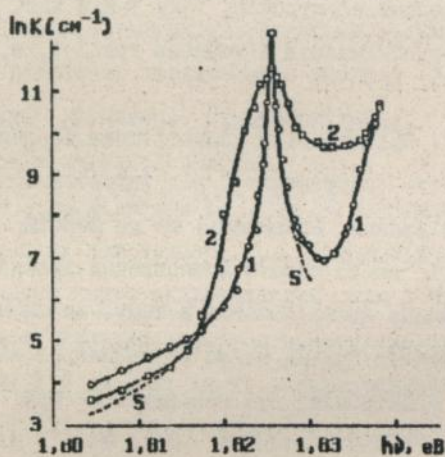
міжзонних переходів та нелінійного поглинання світла в екситонній смугі CdSe.

При кімнатній температурі спектр лінійного поглинання CdSe (рис. 1, а) можна розділити на три частини [1,2]. Причина існування першої, в якій спостерігається повільне зростання  $K$  зі збільшенням  $h\nu$ , полягає в наявності в ґратці великомасштабних збурень потенціального рельєфу, викликаних дефектами великого розміру типу пор, границь двійникування, дислокацій та інших (рис. 1, а, крива 1, ділянка I); друга — переходами між хвостами густини станів, наявність яких викликана існуванням теплового руху атомів та точкових заряджених дефектів, тому в ній частотна залежність  $K$  експоненціальна (рис. 1, а, крива 1, ділянка II); третя формується міжзонними переходами електронів, тому в ній частотна залежність коефіцієнта поглинання  $K$  коренева (рис. 1, а, крива 1, ділянка III).

На частотах, які лежать в області краю поглинання вимірювалась залежність пропускання  $T$  від інтенсивності  $I_0$  світла, яке падає на зразок. Виявилось, що на першій ділянці  $T$  не залежить від  $I_0$  аж до порога пошкодження зразка (рис. 2, а, крива 1). Причина цього полягає в тому, що на межі великомасштабних дефектів ґратки число обірваних зв'язків значно перевищує число електронів, які генеруються при поглинанні світла в цій спектральній ділянці. На II та III ділянках існують дві області інтенсивностей, на протязі яких  $T$  не залежить від  $I_0$ , розділених областю нелінійного зростання  $T$  (рис. 2, а, крива 2 та 3 відповідно). Крім того, на всіх частотах спостерігається лише часткове знебарвлення зразків, що свідчить про наявність залишкового нефотоактивного



а



б

Рис. 1. Спектр лінійного (1) та нелінійного (2) поглинання монокристалічного CdSe. 3, 4 - апроксимації спектру поглинання формулою (1), 5 - формулою (13); температура зразків: а - 800 К, б - 4,2 К; поляризація ЕІС

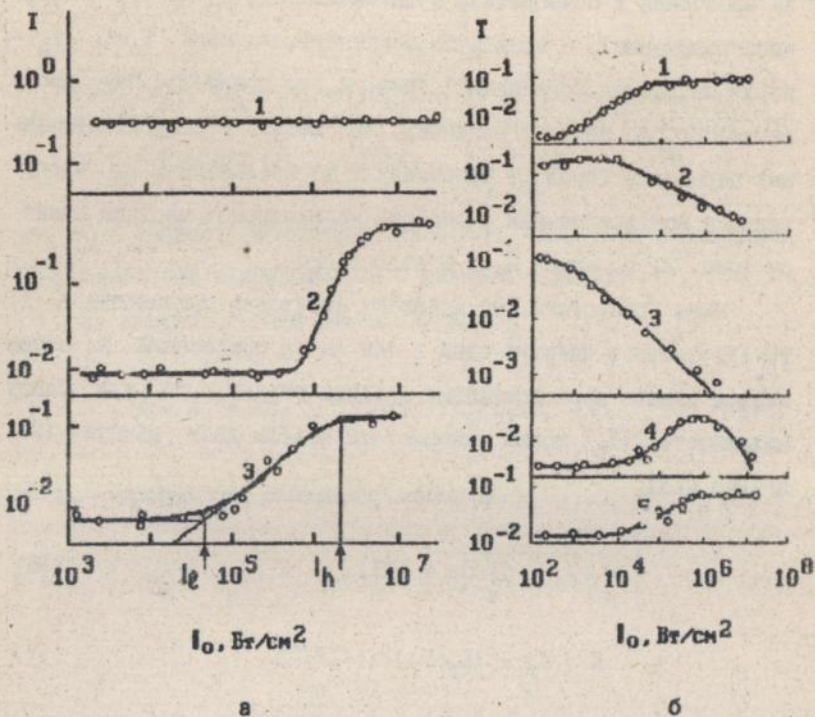


Рис. 2. Вплив енергії квантів  $h\nu$  світла на залежність пропускання  $T$  CdSe від інтенсивності збуджуючого випромінювання  $I_0$ .  $h\nu$  в еВ: а - 1 - 1,6205, 2 - 1,6902, 3 - 1,7403; б - 1 - 1,8258, 2 - 1,8246, 3 - 1,8220, 4 - 1,8170, 5 - 1,8150; температура зразків: а - 300 К, б - 4,2 К; поляризація  $E \perp C$

поглинання, мірою якого є коефіцієнт поглинання  $K_B$ . Нелінійне зростання  $T$  починається з інтенсивності  $I_0 = I_l$  ( $I_l$  - поріг знебгвлювання), а практично припиняється, коли  $I_0 = I_h$  ( $I_h$  - поріг насичення поглинання) (рис. 2, а, крива 3). При цьому виявилось, що на всіх частотах, які лежать в області міжзонних переходів ( $h\nu \geq E_{g0}$ ) зростання  $T$  зі збільшенням  $I_0$  відбувається повільніше ніж в області урбаховської частини спектру (рис. 2, а, крива 2 та 3 відповідно).

Якщо припустити, що механізм насичення поглинання в II та III части 1 спектру один і той же та пов'язаний з заповненням станів нерівноважними носіями струму, то для опису залежності  $T(I_0)$  можна використати модель двох рівнів [3], згідно якої,

$$dI/dx = -KI, \quad (6)$$

$$K = K_B + (K_H - K_B)/(1 + I/I^*). \quad (7)$$

Тут  $K_H$  та  $K_B$  - лінійний та нефотоактивний коефіцієнт поглинання в'дповідно,  $I^* = 1/2\sigma\tau$  - параметр нелінійності,  $\sigma$  - поперечний переріз поглинання,  $\tau$  - час життя. Співвідношення (6), (7) кількісно описують залежність  $T(I_0)$  при міжзонних переходах і лише якісно на частотах урбаховської частини спектру.

Для виявлення особливостей насичення поглинання, пов'язаних з зонним спектром прямозонних напівпровідників для двухзонної моделі напівпровідника знайдено зв'язок  $K$  з  $I$  для таких випадків [1,2]:

1. Стационарний режим збудження, лінійна рекомбінація

$$K = K_B + (K_H - K_B) / (1 + I/I_L^*), \quad (8)$$

$$I_L^* = \frac{2(\pi m_e / m_h)^{3/2} m_e \bar{n} \sigma k T_0 h \nu \left[ \left( \frac{m_e}{m_h} \right)^2 \exp \left[ - \frac{m_\Gamma}{m_h} \right] + \exp \left[ - \frac{m_\Gamma}{m_h} x \right] \right]^{-1}}{\beta (1-R) e^{2h\nu} x^{1/2}}, \quad (9)$$

де  $m_\Gamma$  - зведена ефективна маса,  $\bar{n}$  - показник заломлення,  $R$  - коефіцієнт відбивання,  $\beta$  - квантовий вихід.

## 2. Нестационарний режим збудження

$$K = K_B + (K_H - K_B) \exp(-It_1/I_L^* \tau), \quad (10)$$

де  $t_1$  - тривалість лазерного імпульсу.

$$K = K_B + (K_H - K_B) \left[ 1 + I/2I_K^* + \sqrt{(I/I_K^*)^2 + (I/I_K^*)} \right], \quad (11)$$

$$I_K^* = \frac{(2\pi E_{g0})^3 k T_0}{2^{2/3} h^3 \eta \nu^2 x^{1/2}} \left[ \left( \frac{m_e}{m_h} \right)^4 \exp \left[ - \frac{m_e}{m_h} x \right] + \left( \frac{m_\Gamma}{m_h} \right)^4 \exp \left[ - \frac{m_\Gamma}{m_h} x \right] \right]^{-2}, \quad (12)$$

де  $\eta$  - квантовий вихід люмінесценції,  $\nu$  - швидкість світла.

Лінійність залежності нерівноважної провідності  $\sigma$  від  $I_0$  та велике значення  $\tau=30-800$  нс  $> t_1$  визначають вибір зв'язку  $K$  з  $I$  типу (10). Скориставшись цими рівняннями та рівнянням (6), можна розрахувати залежність  $T(I_0)$ . Виявляється, що на всіх довжинах хвиль, які лежать в області міжзонних переходів ці рівняння тількисно описують експериментальні залежності  $T(I_0)$  (суцільна лінія на рис. 2, крива 3).

Сукупність кривих, аналогічних наведеному на рис. 2, з

(крива 3), дозволяє знайти частотну залежність  $K$  для ряду фіксованих значень  $I_0$  [1,2,4,5] (рис. 1, а, крива 2). Виявилось, що ці залежності в області міжзонних переходів добре апроксимуються корневим законом (1) (рис. 1, а, крива 4). Обробка їх по методу найменших квадратів дозволяє знайти ширину оптичної забороненої зони  $E_g$  та її залежність від  $I_0$ . Виявилось, що зі збільшенням  $I_0$   $E_g$  спочатку зростає по закону [4,5]

$$E_g = E_{g0} + A I_0^{2/3}, \quad (13)$$

де  $A$  - константа,  $E_{g0}$  - ширина забороненої зони, визначена методами лінійної оптики). З подальшим збільшенням  $I_0$  спостерігається сублінійна залежність  $E_g(I_0)$ . Таким характер зв'язку  $E_g$  з  $I_0$  свідчить про заповнення дна зони провідності нерівноважними носіями струму, а вихід залежності  $E_g(I_0)$  на насичення вказує на вмикання процесу стимульованого випромінювання, який перешкоджає подальшому заповненню електронами дна зони провідності. Про це свідчить близькість значення  $I_0$ , при якому починається сповільнення росту  $E_g$ , до значення  $I_0$ , яке відповідає порогу генерації CdSe лазерів з однофотонною накачкою [6\*]

При низькій температурі (4,2 K) в спектрі поглинання CdSe (рис. 1, о) спостерігаються екситонні смуги. Зокрема форма  $A_{n=1}$  екситона добре описується співвідношенням

$$K = (K_M \Gamma^2) / [(h\nu - h\nu_0)^2 + \Gamma^2], \quad (14)$$

одержаним в зближенні слабкої екситон-фононої взаємодії

(крива 2). Тут  $K_M$  - коефіцієнт лінійного поглинання в максимумі екситонної смуги,  $\Gamma$  - напівширина екситонної смуги,  $h\nu_0$  - енергія кванта світла, що відповідає максимуму екситонної смуги.

В області екситонного піку були проведені виміри залежності  $T(I_0)$  (рис. 2, б). Виявилось, при  $h\nu=h\nu_0$  ця залежність добре описується рівняннями (6), (7) (рис. 2, б, крива 1). На довгохвильовому крилі зі зменшенням  $h\nu$  при зростанні  $I_0$  спочатку спостерігається зростання  $T$  з наступним його зменшенням (рис. 2, б, крива 2), далі - лише зменшення  $T$  (рис. 2, б, крива 3), потім знову збільшення  $T$  з наступним його зменшенням (рис. 2, б, крива 4) і нарешті лише знебарвлення (рис. 2, б, крива 5).

В області зменшення  $T$  зі зростанням  $I_0$   $K$  зв'язано з  $I$  логарифмічним зв'язком (рис. 2, б, криві 2-4). Це дозволяє припустити, що

$$\Gamma = \Gamma_0 \sqrt{\ln(1 + I/I_e^*)}, \quad (15)$$

де  $I_e^*$  - параметр нелінійності, який відповідає значчню інтенсивності світла, при якій ширина екситонного піку збільшується в 1,15 раз.

Замінивши в (14)  $\Gamma$  та  $K_M$  їх значенням, одержуємо

$$K = \left[ K_B^M + \frac{K_H^M - K_B^M}{1 + I/I_e^*} \right] \left[ \frac{\Gamma_0^2 \ln(e + I/I_e^*)}{(h\nu - h\nu_0)^2 + \Gamma_0^2 \ln(e + I/I_e^*)} \right], \quad (16)$$

де  $K_H^M$ ,  $K_B^M$  - лінійний та нефотоактивний коефіцієнт поглинання при  $h\nu = h\nu_0 - \Gamma_0$  - півширина екситонної смуги, визначена методами лінійної оптики. Це співвідношення, спільно з (6), дозволяє розрахувати залежність  $T(I_0)$  на всіх частотах, які лежать в області екситонної смуги (рис. 2, б, суцільні лінії).

Сукупність кривих, аналогічних наведеним на рис. 2, б, дозволяє побудувати залежність  $K(h\nu)$  для ряду фіксованих інтенсивностей (рис. 1, б, крива 2). Виявилось, що зі зростанням  $I_0$  екситонна смуга розширюється, на її крилах спостерігається зростання коефіцієнта поглинання. Однак в найбільш довгохвильовій її частині спостерігається лише знебарвлення. Розмиття контуру екситонної смуги очевидно викликане екрануванням екситон-фононої взаємодії. В найбільш довгохвильовій частині спектру (рис. 1, б, крива 2) знебарвлення викликане заповненням хвостів густини станів нерівноважними носіями струму.

Наявність нефотоактивного поглинання в області максимуму екситонної смуги звичайно пов'язується зі зменшенням оптичної ширини забороненої зони, що спричиняє попадання екситонної смуги в континуум поглинання, сформований міжзонними переходами. Розрахунок характеру зміни  $E_g$  зі зростанням концентрації  $n$  нерівноважних електронів, виконаний з врахуванням кулоновської та обмінної взаємодії, показує, що максимальне зменшення  $E_g$  недостатнє для попадання екситонної смуги в континуум поглинання. Можливою причиною наявності нефотоактивного поглинання є вимушене випромінювання, яке перешкоджає зростанню концентрації нерівноважних електронів, а значить і концентрації екситонів.

Глава 3 присвячена дослідженню нелінійного поглинання світла в урбахівській частині спектра. На частотах, які лежать в цій спектральній області, залежність  $T(I_0)$  не описується рівняннями, які витікають з двоохвінгової чи двоохвонної моделі насичення поглинання [6-8]. Цю залежність можна розрахувати за допомогою рівняння (6), якщо припустити, що при  $I_0 = I_1$  К стрибком зменшується від  $K_H$  до  $K_B$ , та врахувати гаусовий розподіл інтенсивності лазерного випромінювання по поперечному перерізу [7,8]. В цьому випадку вдається досягти кількісного узгодження розрахованого (рис. 2, а, крива 2) та виміряного (крапки) ходу  $T(I_0)$ .

Аномально швидке зменшення К зі зростанням  $I_0$  може бути викликане зміною каналу рекомбінації при  $I_0 = I_1$  в процесі просвітлення з швидкого на повільний, польовою дією електромагнітної хвилі високої інтенсивності, яка супроводжується формуванням щільни заборончених енергій в хвості густини станів при  $I_0 = I_1$ .

Пряма перевірка висновків, які витікають з цих моделей показала, що в усій області інтенсивностей, в тому числі і в області нелінійного зростання  $T$ , нерівноважна провідність лінійно збільшується зі зростанням  $I_0$ , а  $\tau$  не залежить від величини  $I_0$  і лежить в діапазоні 30-1000 нс [6,9]. Ці дані свідчать про відсутність зміни механізму рекомбінації в процесі знебарвлювання. Лінійність вольт-амперної характеристики в знебарвленому стані CdSe, існування його після закінчення дії збуджуючого випромінювання протирічає механізму польової дії світла [10-12].

Аналітичні співвідношення, які дозволяють розрахувати залежність  $T(I_0)$ , були одержані за допомогою феноменологічної

теорії [13-15], яка враховує раптове зменшення  $K$  при критичному значенні концентрації нерівноважних носіїв струму, нестационарний режим збудження та гаусовий розподіл інтенсивності по поперечному перерізу потоку випромінювання. Вони мають вигляд [13-15]:

$$\left. \begin{aligned}
 T &= (1-R)^2 \exp(-K_H d), & I_0 < I_L \\
 T &= (1-R)^2 \exp(-K_H d) \frac{I_L}{I_{Om}} \left[ 1 + \frac{K_B}{K_H} \left( \frac{I_{Om}}{I_L} - 1 \right) \right]^{K_H/K_B}, & I_L < I_0 < I_H \\
 T &= (1-R)^2 \exp(-K_B d) \frac{I_L}{I_{Om}} \left[ \exp(K_B d) + \frac{I_{Om} - I_H}{I_L} \right], & I_0 > I_H
 \end{aligned} \right\} , \quad (17)$$

де  $I_{Om}$  - інтенсивність в максимумі імпульсу накачки. При цьому виявилось, що

$$I_H = \left[ 1 + \frac{K_B}{K_H} \left( e^{K_H d} - 1 \right) \right] I_L. \quad (18)$$

Рівняння (17), (18) дозволили розрахувати залежність  $T(I_0)$  на всіх довжинах хвиль урбаховської частини спектру, а також обчислити розвиток знебарвлення в часі. Згідно цієї теорії наявність перехідної області на залежності  $T(I_0)$  пов'язана з рухом домена знебарвлення від передньої до задньої грані зразка. Однак, ця теорія не дає фізичного механізму знебарвлення. Для його виявлення були синтезовані

зразки CdSe з різною концентрацією власних дефектів. З допомогою оптичних (люмінесценція, поглинання, відбивання), електричних (рівноважна провідність, Холл- та фото-Холл-ефект), фотоелектричних (стаціонарні характеристики фотоструму, термостимульована провідність, лжкс-амперні характеристики, температурне гасіння фотопровідності) був знайдений енергетичний спектр локальних центрів та їх концентрація [16]. Далі в цих зразках була вимірляна залежність  $T(I_0)$  на раді довжин хвиль [17,18], що дозволило знати спектр поглинання при низьких ( $I_0 < I_L$ ) та високих ( $I_0 > I_h$ ) значеннях  $I_0$ . Виявилось, що зі зростанням концентрації акцепторів (концентрація донорів в усіх зразках була однаковою) зростає розміття краю поглинання. В той же час в знебарвленому стані в усіх зразках залежності  $K_B(h\nu)$  співпадають. Це свідчить про те, що у знебарвленому стані причиною розміття краю є динамічний безпорядок, а перехід в цей стан супроводжується зменшенням або повним зникненням статичного безпорядку.

Існує дві причини зменшення статичного безпорядку: пергезарядка або екранування точкових заряджених дефектів. Дані по нерівноважній фотопровідності дають значення концентрації електронів  $((2-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})$  на порозі знебарвлювання. При цій же концентрації дірок (виходячи з умови квазінейтральності) радіус екранування мілких акцепторів з глибиною залягання  $T_{VA} = 0,13 \text{ eV}$  дорівнює 27 нм. Боровський же радіус акцепторних центрів не перевищує 0,9 нм. Це означає, що механізм екранування не працює при просвітленні CdSe. В той же час при цій концентрації дірок дірочний квазірівень Фермі співпадає з глибиною залягання мілкового акцепторного рівня.

викликаючи перезарядку акцепторів. Аналіз процесу зміни зарядового стану мілких акцепторів дозволяє знайти температурну залежність порогу знебарвлення [17,18]

$$I_L = B \exp(E_{VA}^*/kT_0), \quad (19)$$

де  $B$  - константа. Виявилось, що експериментальна залежність  $I_L(T_0)$  описується цим рівнянням. Більш того, значення  $E_{VA}^*$ , знайдене з температурної залежності  $I_L$  співпадає зі значенням глибини залягання мілкого акцепторного рівня.

Дані про залежність  $T(I_0)$ , виміряні для ряду фіксованих температур, дозволяють знайти спектр лінійного поглинання та спектр поглинання в знебарвленому стані [19]. В обох випадках в координатах  $\ln k$  та  $h\nu$  він являє собою пучок прямих, які сходяться в точку з координатами  $K_{OH}$  та  $E_{OH}$  при  $I_0 < I_L$  і  $K_{OV}$  та  $E_{OV}$  при  $I_0 > I_L$  (рис. 3). При переході від низьких до високих інтенсивностей спостерігається зменшення параметрів  $E_0$ ,  $K_0$ ,  $W$  (рис. 3), причому температурна залежність  $\sigma = 1/W$  добре описується рівнянням (5) (рис. 3, вставка а). Як при  $I_0 < I_L$ , так і при  $I_0 > I_L$  ізобсорбційні криві сходяться в точку (рис. 3, вставка б). Сукупність цих даних свідчить, що правило Урбаха в прямозонних напівпровідниках виконується також в знебарвленому стані.

Згідно з (3, 4), одночасне зменшення  $E_0$  та  $W$  при переході від низьких до високих інтенсивностей світла можливе лише при зменшенні статичного безпорядку. Це означає, що при перезарядці мілких акцепторів зменшується середньоквадратичне відхилення атомів ґратки від положення рівноваги [20].

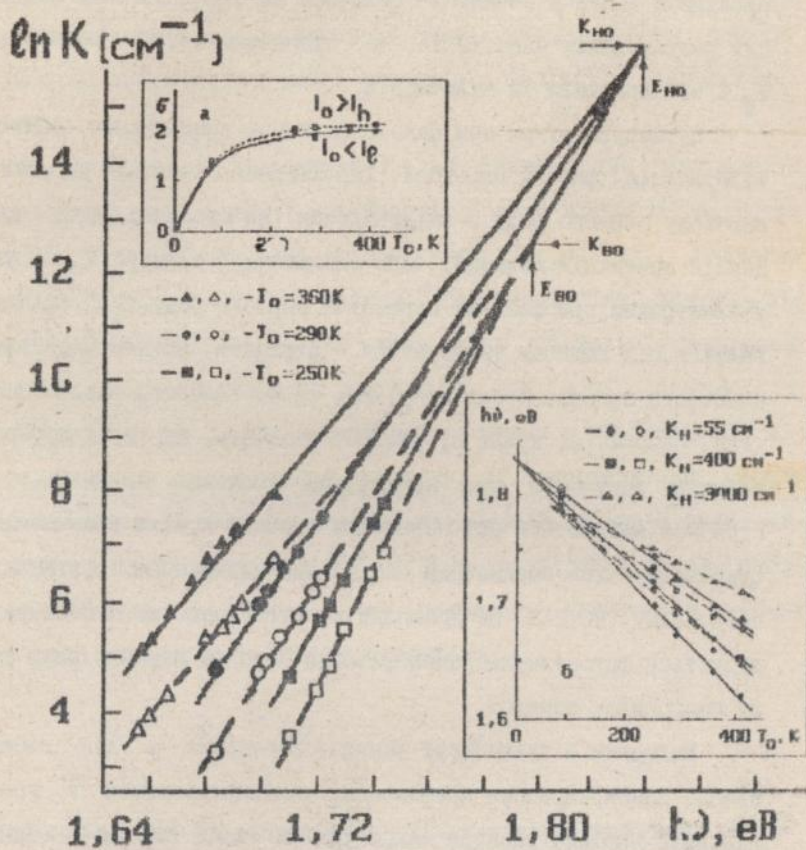


Рис. 3. Правило Урбаха в області лінійної оптики (темні точки) та в стані насичення поглинання (світлі точки)

Наслідком цього є зменшення величини локального тиску в місцях розташування акцепторів, що супроводжується зменшенням  $E_g$  і пропорційній їй величини  $E_0$ .

В твердих тілах при певній величині зовнішнього впливу відбуваються фазові переходи. Характерною ознакою фазового переходу першого роду є зміна ширини забороненої зони при деякій критичній величині сили зовнішнього впливу. В сегнетоелектриках при фазових переходах першого роду, які відбуваються під впливом температури, стрибком змінюються такі константи правила Урбаха:  $K_0$ ,  $E_0$ , та  $W$ . Наведені вище дані (див. рис. 2, а, крива 2; рис. 3) свідчать, що в напівпровідниках типу CdSe при критичному значенні інтенсивності стрибком змінюються всі параметри правила Урбаха і ця зміна супроводжується зменшенням або повним зникненням статичного безпорядку [20,21]. Це дозволяє констатувати, що в CdSe реалізується фотостимульований фазовий перехід першого роду типу безпорядок-порядок.

Виходячи з сукупності даних, наведених в цій главі, процес знебарвлення прямозонних напівпровідників в урбахівській частині спектра можна уявити так: зі збільшенням інтенсивності світла зростає концентрація нерівноважних носіїв струму, що викликає рух діркового квазірівня Фермі до валентної зони. Коли цей квазірівень перетинає рівень мілко-го акцептора, заряд акцепторів нейтралізується, що викликає зменшення глибини потенціального рельєфу, а значить і величини хвоста густини станів та зменшення коефіцієнта поглинання.

В главі 4 коротко викладені дані про технологію син-

тезу, методи визначення форми, розміру, компонентного складу мікрокристалів  $A_2B_6$ ; зиконаний аналіз енергетичного спектру та його еволюції при зміні середнього радіусу  $\bar{r}$  мікрокристалів.

Властивості мікрокристалів визначаються по результатам дослідження їх великої сукупності. Кожний мікрокристал в такій сукупності оточений атомами матеріалу матриці. Звичайно ширина забороненої зони матриці, наприклад  $Si$ , значно перевищує ширину забороненої зони мікрокристалів, наприклад сполук  $A_2B_6$ . Це дозволяє розглядати рух носіїв струму в мікрокристалах як рух зарядженої частинки в трьохмірній потенціальній ямі. В цьому випадку її енергетичний спектр складається з двох зон дозволених енергій, кожна з яких заповнена квантово-розмірними рівнями, розділених зоною заборонених енергій. Енергетичне положення квантово-розмірних рівнів визначається співвідношенням:

$$E_{l,n}^{e,h} = (\hbar^2 \phi_{l,n}^2) / (2m_{e,h} r^2), \quad (20)$$

де  $n$  - момент кількості руху,  $l$  - радіальне квантове число,  $\phi_{l,n}$  - корені функції Бесселя.

В реальних системах (наприклад, склі з мікрокристалами  $CdS_xSe_{1-x}$ ) завжди існує дисперсія радіусу та компонентного складу мікрокристалів, тому в них формуються смуги рівнів з однаковими значеннями  $l$  та  $n$ . З врахуванням цих дисперсій спектр поглинання, який формується при переходах електронів з квантово-розмірних рівнів валентної зони на такі ж рівні зони провідності, описується рівнянням [22]

$$K = A \sum_{l,n} (2l+1) \frac{m_r r^2}{2^2 \bar{h} \varphi_{l,n}} \xi_{l,n}^{3/2} P(r/\bar{r}) P(w), \quad (21)$$

де  $\xi_{l,n} = (h\nu - E_g) r^2 / \varphi_{l,n}^2$ ,  $P(r/\bar{r})$  - та  $P(w)$  - функції, які враховують дисперсію мікрочасток по радіусу та компонентному складу відповідно.

$$P(r/\bar{r}) = \begin{cases} \frac{3^4 e^{(r/\bar{r})^2} \exp(-1/(1-2(r/\bar{r}))^2)}{2^{5/3} [(r/\bar{r})+3]^{7/3} [3/2-(r/\bar{r})]^{11/3}}, & (r/\bar{r}) < 3/2 \\ 0, & (r/\bar{r}) > 3/2 \end{cases}; \quad (22)$$

$$P(w) = \exp(-w^2), \quad (23)$$

де  $w = \Delta E_g / \Delta \bar{E}_g$ ,  $\Delta E_g = \bar{E}_g - E_g$ ,  $\bar{E}_g$  - та  $\Delta \bar{E}_g$  - середньоарифметичне значення ширини забороненої зони та її дисперсії відповідно.

Спектр поглинання мікрочасток великого розміру ( $r \gg a_B$ , де  $a_B$  - борівський радіус екситона) (рис. 4, б) ідентичний спектру об'ємних монокристалів (рис. 4, а). Для прямозонних напівпровідників в координатах  $h\nu$  та  $h\nu$  він зображає собою пряму лінію, точка перетину якої з осією енергій дає значення ширини забороненої зони (рис. 4, ж; 4, з). Відхилення від прямої лінійності  $h\nu$  області високих частот (рис. 4, ж; 4, з) викликане непараболічністю зони провідності.

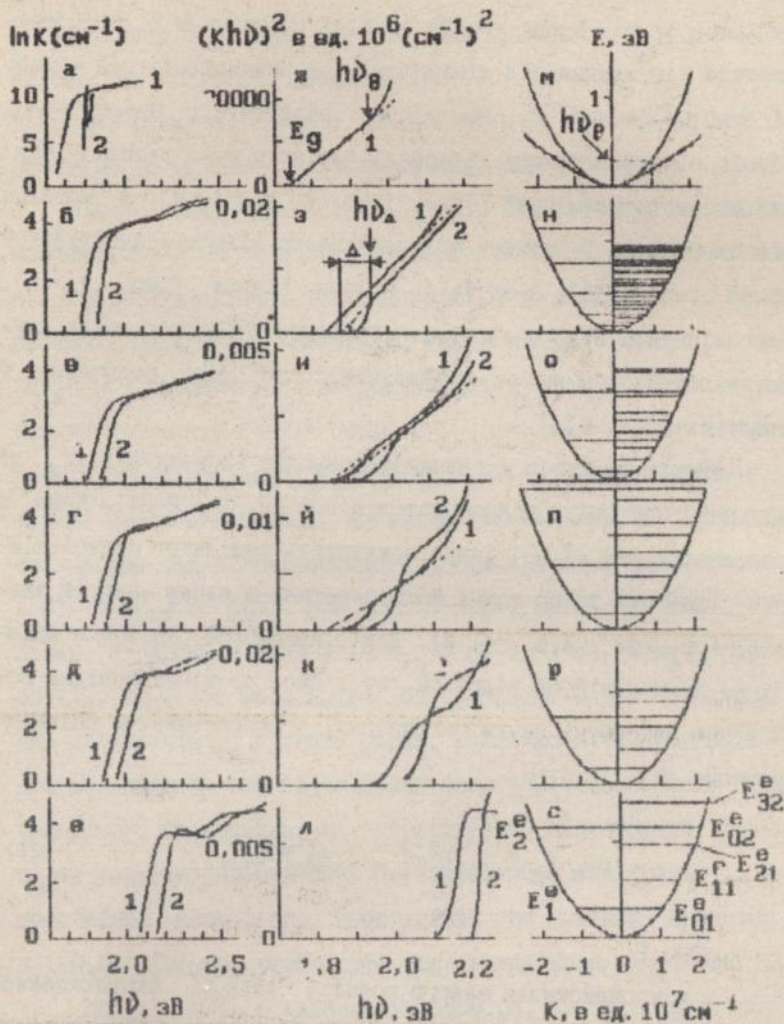


Рис. 4. Спектр поглинання монокристалічного  $\text{CdSe}$  та мікрокристалів  $\text{CdS}_{x-1-x}$ , наведений в координатах  $\ln K$  та  $h\nu$  (а-е);  $K(h\nu)$  та  $h\nu$  (ж-л), та енергетичний спектр електронів цих матеріалів (м-с). 1 -  $T_0 = 300 \text{ K}$ , 2 -  $T_0 = 4,2 \text{ K}$

ті (рис. 4, м). В цих координатах зі зменшенням  $\bar{\Gamma}$  спостерігається відхилення від лінійності і в низькочастотній області (рис. 4, з - 4, й), вибли кає відсутність енергетичних рівнів в енергетичному інтервалі дну зони провідності - перший квантово-розмірний рівень (рис. 4, о - 4, п). З подальшим зменшенням  $\bar{\Gamma}$  довжина прямолінійного відрізка зменшується (рис. 4, и; 4, й), а потім і зовсім зникає (рис. 4, к). Нарешті, коли  $\bar{\Gamma} \ll a_B$  в спектрі поглинання спостерігаються смуги, відстань між якими збільшується по мірі зменшення  $\bar{\Gamma}$  (рис. 4, д; 4, е).

Аналіз спектрів поглинання дозволяє визначити  $\bar{\Gamma}$ ,  $E_g$  та компонентний склад мікрокристалів  $CdS_xSe_{1-x}$  [22-24]. Якщо в залежності  $\ln k = f(h\nu)$  існує можливість виділити прямолінійний відрізок, то по точці його перетину з віссю енергій знаходимо  $E_g$  (рис. 4, з - 4, й). Далі, приймаючи, що точка виходу на прямолінійний відрізок ( $h\nu_\Delta$ , рис. 4, з) відповідає положенню максимуму смуги поглинання, і скористовуючи співвідношення

$$h\nu_M = E_g + 0,71 (\bar{n}^2 \varphi_{l,n}^2) / (2m_e \bar{\Gamma}^2), \quad (24)$$

знаходимо  $\bar{\Gamma}$ .

В мікрокристалах малого розміру ( $\bar{\Gamma} \ll a_B$ ), скориставшись двома значеннями енергетичного положення двох смуг поглинання  $h\nu_M$  (рис. 4, е), знаходимо спочатку  $\bar{\Gamma}$ , а потім  $E_g$ . Скориставшись відомою для змішаних розчинів об'ємних монокристалів  $CdS_xSe_{1-x}$  залежністю  $E_g$  від  $x$  і врахувавши вплив тиску зі сторони скляної матриці на ширину забороненої зони мік-

рокрystalів, знаходимо значення компонентного складу  $x$ . З'явилось, що в межах похибки вимірювань, значення  $E_g$ ,  $\bar{\Gamma}$  та  $x$ , одержані оптичним методом, співпадають із значеннями цих параметрів, одержаних незалежними методами (таблиця).

Синтез мікрострystalів  $CdS_xSe_{1-x}$  відбувається в скляній матриці, тому існує велика ймовірність їх легування атомів матриці, що спричиняє появу центрів випромінювальної рекомбінації. Порівняння спектрів люмінесценції мікрострystalів  $CdS_xSe_{1-x}$  із спектрами випромінювальної рекомбінації твердих розчинів монострystalів  $CdS_xSe_{1-x}$ , виконане з врахуванням розмірного квантування та впливу тиску скляної матриці на ширину забороненої зони, дозволило встановити, що перша довгохвильова смуга люмінесценції викликана захопленням електронів з першого рівня розмірного квантування на акцепторний рівень з глибиною залягання  $E_{VA}=0,56-0,60$  еВ, який формується  $V_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$  або  $Se_i$ ; друга довгохвильова смуга - захопленням електронів із другого рівня розмірного квантування на цей же акцептор або захопленням електронів із першого рівня розмірного квантування на поверхневий акцепторний рівень; перша короткохвильова смуга - захопленням електронів із першого рівня розмірного квантування на мілкий акцептор з  $E_{VA}=0,24-0,26$  еВ, який формується комплексом  $AM_1$ , де  $A - V_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$ , а  $M_1$  - міжвузельний атом  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ; друга короткохвильова смуга виникає при прямій рекомбінації електрона, розташованого на першому рівні розмірного квантування зони провідності, з діркою, розташованою на п'ятому рівні розмірного квантування валентної зони [25,26].

Спільний аналіз спектрів поглинання та люмінесценції

Параметри монокристалічного CdSe та стекол  
з мікрокристалами  $CdS_xSe_{1-x}$

Параметр	CdSe	KC-19	KC-18	KC-17	KC-15	KC-10	OC-12
$E_g$ , eВ (300 К)	1,732	1,835	1,842	1,840	1,846	1,917	3,330
$E_g$ , eВ (4,2 К)	1,8415	1,915	1,930	1,925	1,960	2,001	2,420
x	1,00	0,13	0,16	0,15	0,24	0,32	0,68
x (літ.)	1,00	0,10* (19)	0,13 (40)	0,22 (40)	0,35 (40)		0,64* (12)
$\bar{\Gamma}$ , нм		5,00	4,90	3,97		2,90	3,00
$\bar{\Gamma}$ , нм (літ.)		7,63* (33)	4,97* (11)	3,88* (33)	3,68* (33)	2,85* (33)	2,52* (12)
$\vartheta_B$ , нм	5,61	5,09	5,07	5,07	4,78	4,48	3,68
$\Delta$ , eВ (300 К)			0,11	0,13			
$\Delta$ , eВ (4,2 К)		0,09	0,14	0,37			
$E_{01}^e$ , eВ		0,043	0,100	0,167	0,175	0,26	0,215
$\theta$	0,14	0,1	0,13	0,14			

\* - параметри, визначені рентгеноструктурним методом;  
літ. - літературні дані.

дозволив запропонувати схему енергетичних рівнів мікрокристалів  $CdS_xSe_{1-x}$  та переходів, які реалізуються при поглинанні світла та випромінювальній рекомбінації.

В главі 5 досліджений вплив обмеженого розміру гексагональних мікрокристалів напівпровідників  $A_2B_6$  та їх хаотичної орієнтації в об'єкті скляної матриці на насичення поглинання.

Рентгеноструктурні та електронномікроскопічні дослідження показують, що в скляній матриці мікрокристали

$CdS_xSe_{1-x}$  хаотично розміщені в об'ємі скла і мають структуру вюрцита. Оптичні вісі сукупності мікрокристалів довільним чином орієнтовані в просторі. При розповсюдженні лінійно поляризованого світла через таке середовище електричний вектор  $\vec{E}$  світлової хвилі можна розбити на дві взаємно ортогональні компоненти. Це дозволяє для моделювання процесу насичення поглинання в мікрокристалах використати двохрівневу модель з двома сортами поглинаючих частинок [27] (один відповідає сукупності мікрокристалів з  $\vec{E} \parallel C$ , а другий - з  $\vec{E} \perp C$  [24,28]). Хоч переважна більшість мікрокристалів поглинає об'єднані дві компоненти поляризованого випромінювання, кожен з них буде іншим чином поглинати їх. Одержані співвідношення дозволили кількісно описати експериментальні залежності  $T(I_0)$  в склі з різним значенням середнього радіуса та компонентного складу [24-26,28].

Зі зменшенням середнього радіуса мікрокристалів скорочується час життя  $\tau$  нерівноважних носіїв струму [29]. При цьому

$$\tau = (\bar{r}/3)l(1/S) + (\bar{r}/5D), \quad (25)$$

де  $S$  - швидкість поверхневої рекомбінації,  $D$  - коефіцієнт амбіполярної дифузії. Якщо врахувати зв'язок  $D$  з  $\bar{r}$  та припустити, що  $S$  не залежить від  $\bar{r}$ , а також врахувати зв'язок  $\bar{r}$  з  $h\nu$ , то виявиться, що

$$\tau \propto \bar{r}^3; \quad (26)$$

$$I_L \propto h\nu (h\nu - E_g)^{3/2}. \quad (27)$$

Пряма експериментальна перевірка показала, що дійсно  $\tau$  зменшується пропорційно кубу значення середнього радіуса, а частотна залежність  $I_L$  в мікрокристалах великого розміру описується співвідношенням (27) [30].

В мікрокристалах малого розміру, в яких  $r < a_D$ , спостерігалась осцилююча частотна залежність  $I_L$  [30]. Її наявність є наслідком залежності  $\tau$  від  $r$  та часті мілкого донора в процесі рекомбінації носіїв заряду. Дійсно, при найменших значеннях  $h\nu$  електронами заповнюється рівень  $E_{01}$ , створений мікрокристалами найбільшого радіуса. Із збільшення  $h\nu$  заповнюються рівні  $E_{01}$ , створені мікрокристалами все меншого радіуса. При цьому час життя електронів зменшується, а  $\tau_L$  зростає, оскільки  $I_L \propto \tau^{-1}$ . Із збільшенням  $h\nu$  вретті-решт електрони починають переходитись на квантовий рівень  $E_{01}$  мікрокристалів, радіус яких менший або дорівнює борівському радіусу мілкого донора  $a_D$ . Коли  $r < a_D$ , електрони не можуть захоплюватись мілким донором. Це приводить до зростання  $\tau$ , а значить і до зменшення  $I_L$ . З подальшим зростанням  $h\nu$  електрони одночасно переходять на квантовий рівень  $E_{01}$ , сформований мікрокристалами малого розміру та на рівень  $E_{11}$ , сформований мікрокристалами великого розміру. Наслідком цього є зменшення часу життя носіїв заряду та зростання  $I_L$ . Тобто, осцилююча залежність  $I_L$  від  $h\nu$  виникає внаслідок послідовного виключення та включення каналу захоплення електронів мілкими акцепторами при збільшенні енергії квантів світла.

В главі 5 розглянуті критерії оцінки граничних параметрів

рів оптичних перемикачів та вплив технічних обмежень на їх величину.

Незалежно від ступеня складності, оптичний перемикач є пристроєм, який може знаходитись в двох різних ста-  
вах, що характеризуються низьким (закритий стан, який відпо-  
відає логічному нулю) та високим (відкритий стан, який від-  
повідає логічній одиниці) пропусканням на певній довжині  
хвилі електромагнітного випромінювання [31]. Виходячи з  
цього визначення, введемо такі характеристики оптичних пере-  
микачів на основі насичення поглинання [13-15,31]: робоча  
довжина хвилі  $\lambda$ ; поріг початку відкривання  $I_L$ ; поріг повного  
відкривання  $I_H$ ; якість перемикача  $G=I_H/I_L$ ; контраст по про-  
пусканню  $M=T_V/T_H$ , де  $T_V$  та  $T_H$  - пропускання перемикача в  
стані логічної одиниці та в стані логічного нуля; швидкодія,  
яка характеризується часом збою  $F$  перемикача та часом вмикання  
та вимикання перемикача, густина інтеграції перемикачів  $\Pi$ .  
Дані, наведені в главах 2 і 3, дозволяють встановити зв'язок  
основних параметрів перемикачів з константами напівпровідни-  
ка та визначити граничні значення цих параметрів, виходячи з  
двох моделей насичення поглинання в області краю фундамен-  
тальної смуги: динмічний ефект Бурштейна-Мосса (область зо-  
на-зонних переходів) та ефект перезарядки мілких акцепторів  
(урбахівська частина спектру поглинання).

З теорії насичення поглинання в області міжзонних пере-  
ходів (глава 2) випливає, що  $I_L$  та  $I_H$  залежать від енергії  
кванта світла  $h\nu$ . Більш того, ці залежності визначаються ха-  
рактером зв'язку параметра нелінійності  $I_N^*$  з  $h\nu$ . Остання за-  
лежність має мінімум при  $h\nu=h\nu_{OPT}$ . Значення  $h\nu_{OPT}$  легко

знайти з допомогою трансцендентного рівняння

$$\left(\frac{m_e}{m_h}\right)^2 \exp\left\{\frac{m_h - m_e}{m_h + m_e}\right\} = \frac{(2m_T/m_e) \{(\hbar\nu - E_{go})/kT_0\} - 1}{1 - (2m_T/m_h) \{(\hbar\nu - E_{go})/kT_0\}} \quad (28)$$

в яке входять лише константи напівпровідника та температура  $T_0$ .

В перемикачах на основі гасичення поглинання величина  $I_L$  на  $\hbar\nu = \hbar\nu_{\text{опт}}$  визначається числом електронів, необхідних для зчовнення екстремуму зони провідності в енергетичному інтервалі  $\Delta E = \hbar\nu_{\text{опт}} - E_{go}$  та об'ємом взаємодії випромінювання з напівпровідником. Величина  $\Delta E$  та співвідношення невизначеності визначають верхню межу довжини лазерного імпульсу. Мінімальний об'єм взаємодії визначається необхідним значенням контрасту по пропусканню  $M$  ( $M \sim 100$  для матриці перемикачів на площі в  $1 \text{ см}^2$ ) та дифракційною межею. Максимальна частота слідування світлових імпульсів, які керують роботою перемикача обмежена зверху тепловою межею.

Одержані співвідношення дозволяють оцінити параметри перемикачів, користуючись відомими значеннями констант напівпровідника. Оцінки показують, що з точністю до похибок визначення констант напівпровідників, параметри оптичних перемикачів на основі ефекту Бурштейна - Мосса практично не залежать від вибору напівпровідника і мають такі значення: максимальна швидкість перемикань матриці (площею в  $1 \text{ см}^2$ ) перемикачів  $w \sim 10^{12}$  перем./с; тривалість керуючих імпульсів світла  $\sim 1 \text{ пс}$ ; енергія, яка витрачається на перемикання одного перемикача,  $\sim 10+100 \text{ пДж}$ .

Типова залежність  $T(I_0)$ , одержана в спектральній облас-

ті, яка відповідає міжзонним переходам, являється характеристикою перемикача з розмитою перехідною областю. Зменшити ступінь розмиття можна або за рахунок профілювання часу життя нерівноважних носіїв струму вдовж напрямку розповсюдження світла, або за рахунок нелінійного зростання інтенсивності світла у зразку, наприклад, за рахунок фокусування світла, або шляхом введення позитивного зворотнього зв'язку.

Аналіз показав [32], що профілювання  $t$  та фокусування дозволяють скоротити розмиття перехідної області лише в 2-3 рази. Введення позитивного зворотнього зв'язку, за допомогою зеркал інтерферометра Фабрі - Перо, дозволяє сформувати ключову перехідну характеристику залежності  $T(I_0)$ . Однак при такій технічній реалізації перемикача збільшується об'єм взаємодії світла з напівпровідником за рахунок збільшення довжини та поперечного розміру катодної фокусувальної системи, оскільки як шар напівпровідникового матеріалу, так і робочі поверхні дзеркал резонатора Фабрі - Перо повинні знаходитись в області каустики лінзи. Крім того, зменшується число перемикачів, які можна сформувати на одиничній площі із-за обмеженого розміру фокусувальних лінз. Обидві ці причини знижують швидкість матриці перемикачів на 2-3 порядки.

В урбахівській частині спектру насичення поглинання виникає за рахунок перезарядки мілких акцепторів (див. главу 3). В цьому випадку при  $I=I_1$  біля передньої грані зразка формується домен просвітленого стану, який зі збільшенням  $I$  рухається до задньої грані, формуючи типова залежність  $T(I_0)$  (див. рис. 2, б).

Згідно цієї моделі при одній і тій же інтенсивності світла в будь-якій точці області взаємодії світла з напівпровід-

ником при  $I=I_1$  домен просвітленого стану повинен формуватись в усій цій області, що приводить до ключової залежності  $T(I_0)$ . Технічно ця ідея реалізується шляхом розміщення перекроєного паралельного напівпровідникового зразка в потоці світла, яке сходиться. Розрахунки залежності  $T(I_0)$  в умовах фокусування виявили наявність оптимального кута сходження променів, при якому формується ключова залежність  $T(I_0)$ , а експеримент підтвердив її наявність [33]. Матриці перемикачів (площею в  $1 \text{ см}^2$ ), робота яких контролюється перезарядкою мілких акценторів, дозволяє реалізувати швидкість обробки інформації  $\sim 10^{12}$  перем./с при затраті енергії на одне перемикання  $\sim 130$  пДж та довжині керуючих імпульсів світла порядку 1,3 нс.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Одержано аналітичні співвідношення, які дозволяють описати хід залежності пропускання від інтенсивності світла в області зона-зонних переходів прямозонних напівпровідників для нестационарного та стационарного збудження з лінійним та квадратичним типом рекомбінації. Показано, що експериментальні залежності  $T(I_0)$  на кращий чин описуються співвідношеннями, одержаними для випадку нестационарного збудження.

2. Показано, що при кімнатній температурі спектральна область, в якій спостерігається нелінійне зменшення коефіцієнта поглинання при зростанні інтенсивності світла, обмежена з високочастотного боку процесом стимульованого випромінювання, а з низькочастотного - поглинанням світла в області густини станів, які сформовані великомасштабними збуреннями ґратки.

3. В області екситонних піків поглинання нелінійна зміна коефіцієнта поглинання викликана екрануванням нерівноважними носіями струму електрон-діркової взаємодії. Залишкове поглинання на частотах біля максимуму екситонного піку обумовлене процесом вимушеного випромінювання, яке перешкоджає зростанню концентрації нерівноважних носіїв струму. Нелінійне зменшення коефіцієнта поглинання з найбільш низькочастотній частині спектру викликано заповненням нерівноважними носіями струму хвостів густини станів, які прилягають до довгохвильового крила екситонної смуги.

4. Одержані аналітичні співвідношення, які дозволяють кількісно описати експериментальні залежності  $T(I_0)$  в урбахівській частині спектру. Показано, що в цьому спектральному діапазоні реалізується стрибокоподібне зменшення коефіцієнта поглинання, викликане перезарядкою мілких акцепторів.

5. Встановлено, що в просвітленому стані частотна залежність коефіцієнта поглинання підкоряється правилу Урбаха. Показано, що перехід в просвітлений стан супроводжується зміною констант правила Урбаха по закону, характерному для фазових переходів першого роду типу безпорядок-порядок.

6. Запропоновано оптичний метод визначення середнього радіусу, ширини зобороненої зони та компонентного складу мікрочисталів  $CdS_xSe_{1-x}$ .

7. Аналіз спектрів поглинання та люмінесценції дозволив запропонувати діаграму енергетичних рівнів в мікрочисталах  $CdS_xSe_{1-x}$ .

8. Встановлена природа центрів випромінювальної рекомбінації в мікрочисталах  $CdS_xSe_{1-x}$ . Показано, що перше довгохвильове смуга люмінесценції виникає в результаті захоп-

лення електронів з першого електронного рівня розмірного квантування акцептором з глибиною залягання  $E_{VA}=0,56-0,6$  еВ, сформований  $V_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$ , або  $Se_t$ ; друга довгохвильова смуга - з захопленням електронів з другого рівня розмірного квантування на цей же акцепторний рівень або з першого рівня розмірного квантування на поверхневий акцепторний рівень; перша короткохвильова смуга - з захопленням електронів з першого квантово-розмірного рівня на мілкий акцептор з  $E_{VA}=0,24-0,26$  еВ, сформований комплексом  $AM_t$ , де  $A - V_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$ , а  $M_t$  - міжвузельний атом Cd, Cu, Ag; друга короткохвильова смуга - виникає при прямій рекомбінації електрона з діркою.

9. Показано, що аномально повільне зростання пропускання зі збільшенням інтенсивності лінійно поляризованого світла зумовлене одночасною участю в процесі насичення поглинання двох валентних підзон гексагональних мікрокристалів  $CdS_xSe_{1-x}$ , хаотично орієнтованих в об'ємі скислої матриці.

10. Одержано аналітичні співвідношення, які кількісно описують частотну залежність порогу просвітлення в мікрокристалах великого розміру ( $\bar{r} \gg a_B$ ).

11. Встановлена наявність осцилюючої частотної залежності порогу просвітлення в мікрокристалах  $CdS_xSe_{1-x}$  малого розміру ( $\bar{r} \ll a_B$ ), наявність якої викликана щільною залежністю часу життя нерівноважних носіїв струму від радіусу мікрокристалів.

12. Передбачена та експериментально підтверджено можливість реалізації безрезонаторних оптичних перемикачів, які працюють при кімнатній температурі на частотах, що лежать в урбахівській частині спектру поглинання прямозонних напівпровідників.

13. Одержано аналітичні співвідношення, що дозволяють оцінити граничні параметри оптичних перемикачів на основі ефекту Бурштейна-Мосса та ефекту перезарядки мілких акценторів. Показано, що в обох випадках швидкість обробки інформації матрицею оптичних перемикачів, сформованих на площі в  $1 \text{ см}^2$ , може досягати  $10^{12}$  перем./с. Сформульовані обмеження, які виникають при технічній реалізації перемикачів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1\*. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // Phys. Rev.- 1953.-V. 92, N 5.- P. 1324-1328.

2\*. Disorder and optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles et al. // Phys Rev. Lett.- 1981. - V. 47, N 10, - P. 1480-1483.

3\*. Toyozawa Y. The Urbach rule and excitonic-lattice interaction // Techn. Rept. ISEP.-1964.-V.A, N 119.-P. 1-68.

4\*. Redfield D. Electric fields of defects in solids // Phys. Rev.-1963.-V.130, N 3.- P. 914-915.

5\*. Bonch-Bruyevich V.L. Interband optical transition in disordered semiconductors // Phys. stat. Sol.(P). - 1970. - V. 42, N 1.- P. 35-42.

6\*. Mol A.W., Muribeca R.A., Meneses E.A. Stimulated photoluminescence of GaS // Sol. St. Commun. - 1986. - V.60, N 5. - P. 423-425.

7\*. Кинетика затухання люмінесценції в пасивних затворах на основі стекол групи КС / Зюльков В.А., Ковалев Д.В. Котов С.Г. и др. // ЖПС.-1988,-Т. 49, N 6.- С. 920-924.

Основні результати дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Влияние частоты управляющего излучения на параметры оптических ключей на основе эффекта насыщения поглощения / В.А. Кочелап, Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица и др. // УФЖ.-1990.- Т.35, вып. 9.- С.1319-1330.

2. Кулиш Н.Р., Лисица М.П., Малыш Н.И., Булах Б.М. Нелинейность краевого поглощения CdSe // ФТП. - 1990.-Т. 24, вып. 1.-С. 25-28.

3. Кулиш Н.Р. Насыщение оптического поглощения в кристаллах // Квантовая электроника. Киев: Наукова думка.-1987.- Вып. 33. - С. 50-53.

4. Кулиш Н.Р., Малыш Н.И., Булах Б.М. Динамический эффект Бурштейна - Мосса в CdSe // УФЖ.-1990.-Т. 35, вып. 5.- С. 671-674.

5. Эффект Бурштейна - Мосса в монокристаллическом CdSe и стекле КС-19 / Б.М. Булах, Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, и др. // ФТП.-1990.- Т. 24, вып. 2.- С. 254-257.

6.Кулиш Н.Р., Лисица М.П., Мазниченко А.Ф., Булах Б.М. Насыщение оптического поглощения в CdSe // там же. - 1978.- Т.12, вып. 5.-С. 987-990.

7. Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф., Булах Б.М. Влияние интенсивности лазерного излучения на спектр краевого поглощения CdSe // Там же. -1980.-Т. 14, вып. 4.-С. 695-698.

8. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф. Влияние интенсивности лазерного излучения на спектр краевого поглощения CdSe в поляризации E||C // Там же.-1980.Т- 14, вып. 10.- С. 2033-2036.

9. Кулиш Н.Р., Лисица М.П., Малыш Н.И., Булах Б.М. Фо-

топроводимость и насыщение поглощения в CdSe // Там же.-  
1987.-Т.21, вып.2.-С. 353-355.

10. Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф., Булах Б.М. Влияние интенсивности лазерного излучения на край собственного поглощения CdSe // Там же.-1980.-Т. 25, вып. 4.-С.666-669.

11. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф. Влияние сильной электромагнитной волны на спектр краевого поглощения CdSe // Там же.-1982.-Т. 15, вып. 3.-С. 1479-1489.

12. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф., Булах Б.М. К вопросу о механизме насыщения оптического поглощения в CdSe // Там же.-1982.-Т. 16, вып. 2.-С. 274-277.

13. Динамика нелинейного просветления монокристаллов CdSe / В.А. Кочелап, Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица и др. // Там же.-1988.-Т. 22, вып. 5.-С. 868-874.

14. Band edge absorption saturation dynamics of semiconductors / V.A. Kochelap, N.R. Kulish, M.P. Lisitsa, et al. // Phys. stat. sol. (B).-1988.-V. 146, N 1.- P 319-327.

15. Кулиш Н.Р., Малаш Н.И., Соколов В.Н. Просветление монокристаллов CdSe в области края собственного поглощения при неоднородном фотозвозбуждении // Квантовая электроника. Киев: Наукова думка -1990.-Вып. 38.-С. 66-82.

16. Влияние отжига в парах собственных компонентов на параметры локальных центров CdSe / Б.М. Булах, Б.Р. Джумаев, Н.Р. Кулиш и др. // УФН.-1992.-Т. 37, вып. 8.-С. 622- 633.

17. Влияние отжига в парах собственных компонентов на поглощение света в области урбаховского края CdSe / Б.М. Булах, Б.Р. Джумаев, Н.Р. Кулиш и др. // Там же.-1991.-Т. 25, вып. 11.- С. 1946-1951.

18. Влияние отклонения от стехиометрии на нелинейность краевого поглощения CdSe / Б.М. Булах, Б.Р. Джумаев, Н.Р. Кулиш и др. // Квантовая электроника. Киев: Наук за думка.-1992.- Вып. 43.-С. 66-71.

19. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Малыш Н.И., Булах Б.М. Спектр краевого поглощения CdSe при высоких уровнях возбуждения // ФТП.-1989.-Т. 19, вып. 8.-С. 1399-1404.

20. Мазниченко А.Ф., Кулиш Н.Р., Булах Б.М. Влияние поляризации электромагнитной волны высокой интенсивности на сдвиг края поглощения CdSe // УФЖ.-1982. - Т. 27, вып. 7.-С. 1096-1098.

21. Лисица М.П., Кулиш Н.Р., Мазниченко А.Ф. Неравновесный фазовый переход в CdSe, индуцированный излучением лазера большой мощности // ФТП.-1983.-Т. 17, вып. 1.-С. 73-75.

22. Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П. Спектры поглощения полупроводниковых микрокристаллов в условиях размерного квантования // УФЖ.-1990.-Т. 35, вып. 12.-С. 1817-1821.

23. Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П., Малыш Н.И. Эволюция спектров поглощения при переходе от объемных к квантово-размерным кристаллам  $CdS_xSe_{1-x}$  // там же. - 1992.-Т. 37, вып. 8.-С. 1111-1116.

24. Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П. Насыщение оптического поглощения в стекле КС-19 // Там же. - 1990. -Т. 35, вып. 2.-С. 200-205.

25. Проявление квантово-размерных эффектов в спектрах поглощения и примесно-дефектной люминесценции стекол, содержащих микрокристаллы  $CdS_xSe_{1-x}$  / И.Б. Ермолович, Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец и др. // Оптика и спектроскопия.-1990.-Т. 68, вып. 4.-С. 855-859.

26. Природа излучательной рекомбинации в квазиультиярных микрокристаллах  $CdSe$  / Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица и др. // УФЖ.-1993.-Т. 38, вып. II.-С. 1667-1672.

27. Кулиш Н.Р. Влияние конкурирующих процессов на просветление двухуровневой среды // Квантовая электроника. Киев: Наукова думка.-1984.-Вып. 33.-С. 55-62.

28. Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П. Динамический эффект Бурштейна - Мосса в стекле КС-19 // Там же. - 1990.- Вып. 39.-С. 88-91.

29. Нелинейное поглощение света полупроводниковыми микрокристаллами в стеклянной матрице / С.В. Клецкий, Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец и др. // УФЖ. - 1991. - Т. 36, вып. I.- С. 18-28.

30. Кулиш Н.Р., Кунец В.П., Лисица М.П. Частотная зависимость порога просветления квазиультиярных микрокристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  // Там же.-1993.-Т. 38, вып. 3.-С.382-389.

31. Определение энергии переключения оптических ключей на основе  $CdSe$  / В.А. Кочелап, Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица и др. // Вестник АН БССР. Серия физ.-мат. наук.-1989.- N 1.- С. 51-54.

32. Вплив фокусування і дефокусування на насичення поглинання світла / М.Р. Кулиш, В.П. Кунець, М.П. Лисиця та ін. // УФЖ.-1991.-Т. 36, вып. 9.- С. 1328-1332.

33. Кулиш Н.Р., Малыш Н.И., Рыков В.И. Безрезонаторные оптические ключи // Там же.-1993.-Т. 38, вып. 4.-С.525-528.

#### ABSTRACT

Kulich N.R. Nonlinear absorption spectroscopy at fundamental band edge region of  $A_2B_6$  type semiconductors.

thesis on adjudge research degree of doctor of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.10 - Semiconductor and dielectric physics. Institute for Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1994.

33 research work are defended. This thesis is dedicated to the research of the absorption saturation in the edge region of the fundamental band for direct gap semiconductors type  $A_2B_6$ .

In exciton region nonlinear variation of absorption is caused by screening nonequilibrium charge carrier electron-hole interaction. In the most long-wave region of spectrum the bleaching is caused by filling the density tails of the states.

In the region of interband transitions the absorption saturation is caused by filling zones of the permitted energies by nonequilibrium charge carriers; in the Urbach's region of spectrum - by recharging of the small acceptors.

It is shown, that Urbach rule remain true in the state of the absorption saturation and transmission in the bleaching state is similar in nature to the photostimulated first-order phase transition disorder-order type.

It is shown, that anomaly also reduce of absorption coefficient for microcrystals  $CdS_xSe_{1-x}$  while increasing light intensity is caused by chaotic orientation of hexagonal microcrystals in the glass matrix. It is determined oscillating frequency dependence of life time of nonequilibrium charge carriers on microcrystal's radius and presence of quick channel for capture nonequilibrium

electrons with small donors.

It is formulated the criterion for evaluation of limits parameters for optical absorption type switches. It is discussed technical limits for this parameters. It is shown, that limit quickness of matrix optical switches is bordered by heat limit and is not more then  $10^{12}$  operations per second. It is offered, justified and experimentally realized resonatorless optical switch worked under the room temperature with frequencies limited by Urbach's spectrum region.

#### РЕЗЮМЕ

Кулиш Н.Р. Нелинейная спектроскопия поглощения в области края фундаментальной полосы полупроводников типа  $A_2B_6$ .

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, 1994.

Защищается 33 научных работы, в которых содержатся теоретические и экспериментальные исследования насыщения поглощения в области края фундаментальной полосы прямозонных полупроводников типа  $A_2B_6$ .

В экситонной области нелинейное изменение поглощения вызвано экранировкой неравновесными носителями заряда электрон-дырочного взаимодействия а в наиболее длинноволновой ее части просветление обусловлено заполнением неравновесными носителями заряда хвостов плотности состояний.

В области зона-зонных переходов насыщение поглощения обусловлено заполнением неравновесными носителями заряда состояний зон разрешенных энергий; в урбаховском участке

спектра - перезарядкой мелких акцепторов.

Показано, что правило Урбаха сохраняется и в состоянии насыщения оптического поглощения, а переход в просветленное состояние носит черты фотостимулированного фазового перехода первого рода типа беспорядок - порядок.

Показано, что аномально медленное уменьшение коэффициента поглощения микрокристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  при росте интенсивности света вызвано хаотической ориентацией гексагональных микрокристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  в объеме стеклянной матрицы. Обнаружена осциллирующая частотная зависимость порога просветления от  $h\nu$  в квантово-размерных микрокристаллах.

Сформулированы критерии оценки предельных параметров оптических ключей абсорбционного типа. Обсуждены технические ограничения этих параметров. Показано, что предельное быстроедействие матрицы ограничено тепловым пределом и не превышает  $10^{12}$  опер./с.

Предложен, обоснован и экспериментально реализован безрезонаторный оптический ключ, работающий при комнатной температуре на частотах, лежащих в области урбаховского участка спектра.

Ключові слова:

напівпровідник, монокристал, мікрокристал, поглинання, люмінесценція, квантовий рівень, енергетичний спектр, насичення поглинання, поріг просвітлення, фотостимульований фазовий перехід, правило Урбаха, оптичний перемикач.

Підп. до друку 05.10.94. Формат 60×84/16. Папір друк. №2. Офс. друк.  
Ум. друк. арк. 1,86. Ум. фарбо-відб. 1,98. Обл.-вид. арк. 2,0. Тираж 100  
прим. Зам. 1017.

---

Редакційно-видавничий відділ з поліграфічною дільницею  
Інституту кібернетики імені В. М. Глушкова НАН України  
252022 Київ 22, проспект Академіка Глушкова, 40

454039

AB 31.081

**AB 31.081**