

09

Аналитическое описание температурного коэффициента показателя преломления III–V полупроводников с использованием теории нормальной дисперсии

© И.И. Врубель¹, Е.Д. Черотченко¹, Д.А. Михайлов¹, Р.Г. Полозков², В.В. Дюделев¹, Г.С. Соколовский¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: echerotchenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 17 марта 2025 г.

Принято к публикации 19 марта 2025 г.

На базе теории нормальной дисперсии получена энергетическая зависимость температурного коэффициента показателя преломления в окне прозрачности типовых соединений семейства III–V. Дополнительно показано, что основные результаты применимы также для соединений других классов: мономолекулярных соединений IV группы, а также полупроводников-халькогенидов на базе цинка. Показано, что рост показателя преломления материалов вызван одновременным уменьшением вероятности межзонных переходов и ширины запрещенной зоны этих полупроводников при нагреве. Рассмотрена фундаментальная связь полученных результатов с формулой Варшни. Обсуждается применимость полученных результатов для прикладной задачи dual-comb-спектроскопии.

Ключевые слова: показатель преломления, квантовый каскадный лазер, dual-comb-спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.12.60607.20222

Полупроводниковые квантовые каскадные лазеры нашли применение во многих технических приложениях. Среди прикладных направлений наиболее перспективными являются газоанализ и пробоотбор, где лазеры благодаря их гребенчатому спектру излучения применяются в качестве источников зондирующих сигналов в двулучевой гетеродинподобной схеме, называемой 2-comb-spectroscopy [1]. В таких устройствах для определения химического состава проб измеряется энергетическая зависимость макросечения поглощения в инфракрасном диапазоне, уникальная для различных материалов. Информация о макросечении пробы в ИК-диапазоне оценивается посредством анализа ослабления суперпозиции лучей двух независимых лазеров, прошедших через кювету с исследуемым образцом. Поскольку типичный спектр излучения ИК-лазера включает десятки мод в гребенчатом спектре, энергетическую селекцию — выборку пары ослабляемых интерферирующих моноэнергетических линий — возможно производить с помощью измерения амплитуды биений наименьшей частоты в диапазоне от десятков до сотни МГц.

Одной из задач в таком устройстве является обеспечение способности контролируемо варьировать два гребенчатых спектра друг относительно друга. В оригинальной работе [1] предлагается использовать нагрев [2] в качестве основного способа воздействия на спектральную характеристику лазера посредством изменения показателя преломления активной зоны dn/dT . Так как большинство твердотельных лазеров инфракрасно-

го диапазона выполнены на базе соединений III–V, в настоящей работе мы рассматриваем поведение коэффициента температурной зависимости показателя преломления для этой группы материалов, предлагаем модель для прогнозирования его дисперсии и рассматриваем границы ее применимости. Кроме того, мы экстраполируем предложенную модель на другие соединения групп II–VI и мономолекулярных полупроводников IV группы.

Для определения температурного коэффициента показателя преломления мы отталкиваемся от базового приближения, предназначенного для описания показателя преломления материала, — теории нормальной дисперсии. В настоящей работе используем основное уравнение, сформулированное в энергетическом представлении в работе [3] для одиночного эффективного осциллятора:

$$n(\hbar\omega) = \sqrt{1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2}}. \quad (1)$$

Здесь $n(\hbar\omega)$ — показатель преломления среды, зависящий от энергии фотона, E_0 и E_d являются параметрами задачи. Сравнительный анализ первого параметра, введенный для типовых соединений III–V, приведенных в таблице, показывает, что в первом приближении параметр E_0 может быть принят равным удвоенному значению ширины запрещенной зоны материала (E_g). В свою очередь параметр E_d имеет значение эффективной силы осциллятора и более сложное происхождение, при этом

Оптические характеристики и параметры электронной структуры типовых полупроводников

Материал	E_0 , eV [4]	E_g , eV [5]	$n_\infty(\sqrt{\epsilon_\infty})$ [5]	$\frac{dE_g}{dT}$, 10^{-4} eV · K ⁻¹ [5]	$\frac{d\epsilon_\infty}{dT}$, 10^{-4} K ⁻¹ [6]
Ge	2.7	0.7	4.0	-4	22
Si	4	1.1	3.4	-3	9.3
C	11	5.5	2.4	-0.5	0.6
GaAs	3.6	1.4	3.3	-5	12
GaP	4.5	2.3	2.9	-4	6.7
ZnSe	5.5	2.7	2.4	-6	3.0
ZnS	6.4	3.5	2.2	-5	3.4

его величина подчиняется эмпирическому правилу [7]:

$$E_d = \gamma N_c Z_a N_e, \quad (2)$$

где γ — параметр, имеющий размерность энергии, характеризующий меру ковалентности/ионности материала, принимающий значения от 0.26 (для истинно ионных соединений) до 0.39 (для истинно ковалентных соединений), параметры N_c , Z_a , N_e обозначают координационное число катиона, формальную валентность аниона и эффективное число электронов на один анион в данном кристалле. Для представленного приближения температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_∞ (где $\epsilon_\infty = n_\infty^2$) длинноволнового предела ($\hbar\omega \rightarrow 0$, но $\hbar\omega > E_{\text{phonon}}$ для исключения неоптической поляризации) хорошо исследована в литературе. Рассмотрим ее аналитическое выражение, базирующееся на представленных параметрах:

$$n_\infty^2 = \epsilon_\infty = 1 + \frac{E_d}{E_0}. \quad (3)$$

В таком случае температурная зависимость диэлектрической проницаемости может быть записана в тривиальном виде

$$\frac{d\epsilon_\infty}{dT} = (\epsilon_\infty - 1) \left(\frac{1}{E_d} \frac{dE_d}{dT} - \frac{1}{E_0} \frac{dE_0}{dT} \right). \quad (4)$$

Данное выражение может быть откалибровано с помощью доступных экспериментальных данных (см. таблицу) после применения следующего анзаца: предположим, что выявленное ранее при описании параметров теории нормальной дисперсии соотношение между параметром E_0 и шириной запрещенной зоны E_g справедливо для их приращений, вызванных увеличением температуры, т.е. $dE_0 = 2dE_g$. Тогда предыдущее выражение упрощается до вида

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_\infty - 1} \frac{d\epsilon_\infty}{dT} &= \frac{2n_\infty}{n_\infty^2 - 1} \frac{dn_\infty}{dT} \\ &\approx \frac{1}{E_d} \frac{dE_d}{dT} - \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT}, \end{aligned} \quad (5)$$

где неизвестной остается только логарифмическая производная эффективной силы одиночного осциллятора.

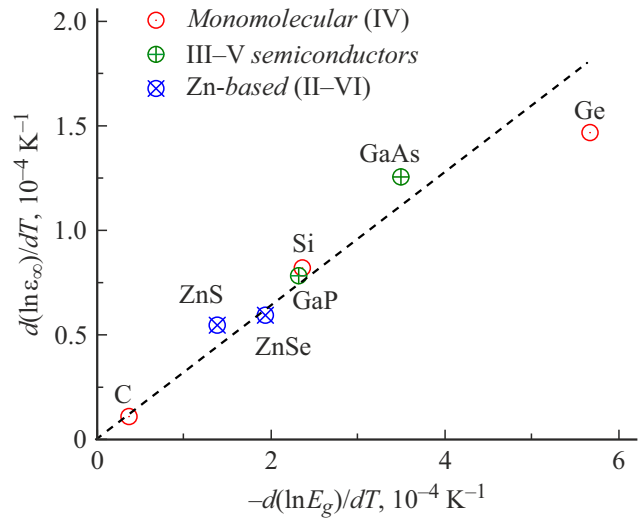


Рис. 1. Диаграмма, построенная на базе экспериментальных данных (см. таблицу) и отображающая линейную связь логарифмической производной ширины запрещенной зоны и левой части выражения (5) с коэффициентом пропорциональности χ . Красным цветом обозначены мономолекулярные соединения Ge, Si и C (алмаз), зеленым — полупроводники III–V (GaAs, GaP), синим — соединения II–VI на основе цинка (ZnSe, ZnS). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Систематический анализ величины левой части приближенного равенства в сравнении с логарифмической производной ширины запрещенной зоны, проведенный для типовых полупроводниковых материалов и представленный на рис. 1, показывает, что их величины могут быть связаны коэффициентом пропорциональности χ . Таким образом, последнее выражение может быть преобразовано к следующему виду:

$$\frac{1}{E_d} \frac{dE_d}{dT} - \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \approx -\chi \left(\frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \right), \quad (6)$$

где $0 < \chi < 1$. Или иначе

$$\frac{1}{E_d} \frac{dE_d}{dT} = (1 - \chi) \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT}. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь полное выражение для температурного коэффициента показателя преломления, полученное из выражения (1):

$$\frac{dn}{dT}(\hbar\omega) = \frac{1}{2n(\hbar\omega)} \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \left(\frac{1}{E_d} \frac{dE_d}{dT} + \frac{1}{E_0} \frac{dE_0}{dT} - \frac{2E_0^2}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \frac{1}{E_0} \frac{dE_0}{dT} \right), \quad (8)$$

которое после замены выражений, включающих E_0 и E_d , на эквивалентные, но содержащие E_g , превращается в

$$\frac{dn}{dT}(\hbar\omega) = \frac{(n(\hbar\omega)^2 - 1)}{2n(\hbar\omega)} \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \times \left((2 - \chi) - \frac{2}{1 - \left(\frac{\hbar\omega}{2E_g}\right)^2} \right). \quad (9)$$

Оптимизируя это выражение и оценив на основе данных рис. 1 коэффициент пропорциональности $\chi = 1/3$, а также пренебрегая дисперсией показателя преломления, можно записать финальный вид зависимости температурного коэффициента показателя преломления

$$\left(\frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \right)^{-1} \frac{dn}{dT}(\hbar\omega) = \frac{n_\infty^2 - 1}{2n_\infty} \left(\frac{5}{3} - \frac{2}{1 - \left(\frac{\hbar\omega}{2E_g}\right)^2} \right). \quad (10)$$

Конечная формула может быть проверена напрямую для основных соединений III–V с высокой достоверностью, так как в левой части выражения значения определяются исключительно экспериментальными данными, а правая часть может быть рассчитана теоретически в предположении, что для типового соединения III–V $n_\infty \approx 3$. Результат анализа представлен на рис. 2, где показано, что энергетическая зависимость температурного коэффициента универсальна для различных соединений и хорошо аппроксимируется теоретической функциональной зависимостью (10). Видно, что величина температурного коэффициента, нормированная на температурную логарифмическую производную ширины запрещенной зоны, испытывает в окне прозрачности двукратное изменение: в длинноволновом пределе эта величина по модулю стремится к 0.5, тогда как вблизи границы фундаментального поглощения ($\hbar\omega \rightarrow E_g$) она приближается к единице.

В длинноволновом пределе ($\hbar\omega \ll E_g$), соответствующем инфракрасному диапазону, выражение (9) значительно упрощается для полупроводников семейства III–V, где справедливо неравенство $n_\infty^2 \gg 1$:

$$\frac{dn_\infty}{dT} = \frac{n_\infty}{2} \left(-\chi \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \right). \quad (11)$$

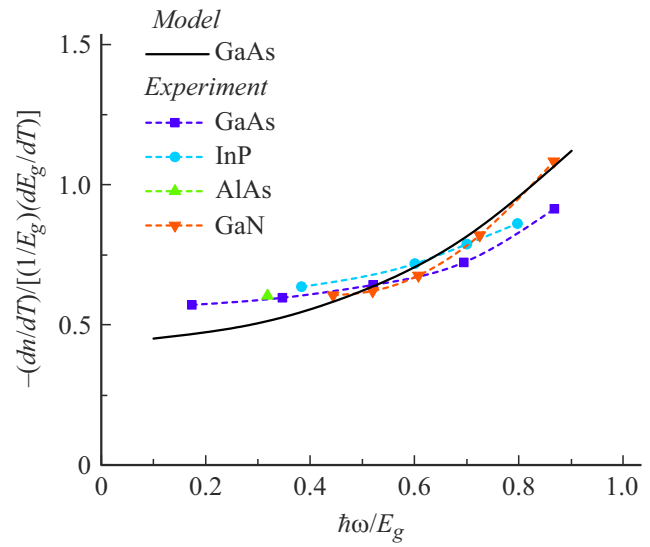


Рис. 2. Сравнение теоретической формулы (выражение (10)) для энергетической зависимости температурного коэффициента показателя преломления, обозначенной сплошной линией, с экспериментальными данными для типовых соединений III–V: GaAs [8], InP [9], AlAs [10], GaN [11].

Часть выражения в скобках, представленная явно в формуле (6), означает, что термостимулированное изменение показателя преломления в длинноволновом пределе определяется фактически прямой разностью между относительными температурными изменениями силы осциллятора и его эффективной резонансной энергии.

Наличие относительного температурного коэффициента ширины запрещенной зоны в формуле (11) содержит его фундаментальную связь с оптическими характеристиками. Действительно, эта величина монотонно уменьшается в соответствии с эмпирическим законом Варшны [12]:

$$E_g(T) = E_g^0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (12)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны при абсолютном нуле, а α и β — коэффициенты. Последний параметр определяет характерную температуру, при превышении которой зависимость ширины запрещенной зоны превращается из параболической в практически линейную. Его корреляция с температурой Дебая [13] показывает тот факт, что только при активации высокоэнергетических фононных мод решетки происходит возмущение электронной структуры, а с ней и показателя преломления. Наличие точки изменения функциональной зависимости приводит к тому, что температурный коэффициент показателя преломления в очень широком диапазоне (порядка нескольких сотен градусов) должен быть рассмотрен в виде функции $\frac{dn_\infty}{dT}(T)$. Полученные результаты определяют ключевые условия для проектирования dual-comb-спектрометра. Постоянство температурного коэффициента показателя преломления и его

устойчивость к технологическим процессам изготовления и особенностям использования приводят к тому, что его величина является внешним граничным параметром разрабатываемой системы. В предположении, что при стабилизированной температуре обоих лазеров самые низкоэнергетические моды (для определенности i и j) формируют самые низкочастотные биения, оценим изменение показателя преломления, при котором моды сканирующего и опорного лазеров пройдут все возможные взаимные положения, т.е. $\lambda_i = \lambda_j = \lambda_{j-1}^*$, где i — номер моды опорного лазера, j — стартовый номер моды сканирующего лазера. Это эквивалентно условию, когда длина волны моды j сканирующего лазера при нагреве изменит свое значение на величину межмодового расстояния, т.е.

$$\lambda_j^* - \lambda_j = \frac{\lambda_j \Delta n}{n} = \frac{\lambda_j^2}{2nL}. \quad (13)$$

Тогда для длин волн в диапазоне $8 \mu\text{m}$ и длины резонатора 1.5 mm относительное изменение показателя преломления может быть выражено как $\Delta n/n \approx 0.001$. С учетом типового значения показателя преломления порядка 3 и его длинноволнового температурного коэффициента порядка 0.0002 K^{-1} сканирование всего энергетического диапазона достигается уже при нагреве второго лазера на 15 K . Оценка протяженности энергетической шкалы dual-comb-спектрометра (области перекрытия спектров излучения лазеров) дает величину порядка 500 GHz [1], тогда как порядок величины межмодового зазора гребенчатых спектров составляет 10 GHz [1], что дает 50 значимых интервалов дискретности на всю шкалу нагрева. Таким образом, при использовании однополосного детектора низкочастотных биений необходимо иметь возможность устанавливать температуру активной зоны нагреваемого лазера с точностью не хуже чем 0.15 K . Это условие является критически важным, задает итоговую разрешающую способность системы в целом и создает один из пунктов технического задания, необходимого при проектировании устройства для использования вне лабораторных условий.

В результате работы рассчитана универсальная энергетическая зависимость температурного коэффициента показателя преломления полупроводников III–V в окне прозрачности. Установлены фундаментальные причины увеличения показателя преломления этих материалов при нагреве за счет термостимулированного изменения параметров их электронной структуры. Сформулированы технические и методические рекомендации по использованию исследованного эффекта в лазерной технике.

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках финансирования РФФИ (грант № 23-29-00930).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Villares, A. Hugi, S. Blaser, J. Faist, *Nat. Commun.*, **5** (1), 5192 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6192
- [2] I.I. Vrubel, E.D. Cherotchenko, D.A. Mikhailov, D.V. Chistyakov, A.V. Abramov, V.V. Dudelev, G.S. Sokolovskii, *Nanomaterials*, **13** (23), 2994 (2023). DOI: 10.3390/nano13232994
- [3] S.H. Wemple, J.M. DiDomenico, *Phys. Rev. B*, **3** (4), 1338 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevB.3.1338
- [4] S.H. Wemple, J.M. DiDomenico, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (20), 1156 (1969). DOI: 10.1103/PhysRevLett.23.1156
- [5] E.D. Cherotchenko, I.I. Vrubel, A. Pavlov, A.S. Konanykhina, I.E. Rafailov, R.G. Polozkov, V.V. Dudelev, G.S. Sokolovskii, *Int. J. Thermal Sci.*, **210**, 109618 (2025). DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2024.109618
- [6] G.A. Samara, *Phys. Rev. B*, **27** (6), 3494 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.3494
- [7] S.H. Wemple, J.M. DiDomenico, *Phys. Rev. B*, **1** (1), 193 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.193
- [8] T. Skauli, P.S. Kuo, K.L. Vodopyanov, T.J. Pinguet, O. Levi, L.A. Eyres, J.S. Harris, M.M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, E. Lallier, *J. Appl. Phys.*, **94** (10), 6447 (2003). DOI: 10.1063/1.1621740
- [9] M. Bertolotti, V. Bogdanov, A. Ferrari, A. Jascow, N. Nazorova, A. Pikhtin, L. Schirone, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7** (6), 918 (1990). DOI: 10.1364/JOSAB.7.000918
- [10] H.G. Grimmeiss, B. Monemar, *Phys. Status Solidi A*, **5** (1), 109 (1971). DOI: 10.1002/pssa.2210050111
- [11] N. Watanabe, T. Kimoto, J. Suda, *J. Appl. Phys.*, **104** (10), 106101 (2008). DOI: 10.1063/1.3021148
- [12] Y.P. Varshni, *Physica*, **34** (1), 149 (1967). DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6
- [13] R. Pässler, *Phys. Status Solidi B*, **216** (2), 975 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199912)216:2<975::AID-PSSB975>3.0.CO;2-N