Ge—Te—Se- и Ge—Te—Se—S-сплавы — новые материалы для акустооптических устройств ближнего, среднего и дальнего инфракрасных диапазонов

© Л.А. Кулакова[¶], Б.Т. Мелех, С.А. Грудинкин, А.П. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 марта 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Исследованы оптические, акустические и акустооптические свойства новых сплавов систем Ge–Se–Te–S и Ge–Se–Te. Проведена оптимизация параметров с целью создания эффективного акустооптического материала, прозрачного в широком диапазоне длин волн ($\lambda = 1.5-18$ мкм) инфракрасного спектра оптического излучения.

1. Введение

Изучение физических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) не теряет своей актуальности по сей день. Благодаря высокой прозрачности в инфракрасной (ИК) области спектра ХСП являются перспективным материалом для активных и пассивных оптических элементов: волноводов и устройств интегральной оптики [1–3]. Отдельным направлением является изучение ХСП на основе теллура (Те). Это связано с обнаружением рекордных значений акустооптической (АО) добротности [4,5] в ХСП системы Si–Te, что положило начало исследованиям теллуридных стекол как основы элементной базы акустооптических устройств среднего ИК диапазона.

Известно, что явление дифракции света на акустических волнах широко используется для управления характеристиками оптического излучения [6-8]. Акустооптические модуляторы, дефлекторы и фильтры характеризуются широкими функциональными возможностями, надежностью, простотой электронного управления и малым энергопотреблением. Поэтому акустооптические устройства успешно используются в оптике и спектроскопии, лазерной технике и оптической связи, медицине, экологии, астрономии и многих других областях. Акустооптические приборы обеспечивают работу в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем инфракрасных диапазонах оптического спектра. В большинстве приборов применяются монокристаллы парателлурита (ТеО₂). Благодаря высокой акустооптической эффективности Те этот материал обладает высокой величиной коэффициента акустооптического качества, что объясняет относительно малые величины мощности управляющего электрического сигнала в устройствах на парателлурите. К сожалению, кристаллы парателлурита, обладая высокой анизотропией акустических и оптических свойств, требуют больших затрат при изготовлении соответствующих акустооптических ячеек. При этом TeO2 прозрачен в диапазоне длин волн 0.35 < λ < 5 мкм, поэтому материал непригоден для использования в среднем

и дальнем инфракрасном диапазонах на длинах волн $\lambda = 5 - 20$ мкм.

Наиболее эффективными в среднем и дальнем инфракрасном диапазонах являются монокристаллы Те [9–12]. Однако крайне высокая анизотропия оптических, акустических и акустооптических свойств обусловливает весьма высокие требования к точности ориентации и однородности таких кристаллов, что приводит к существенному удорожанию соответствующих АО устройств.

Следует отметить, что для создания АО модуляторов могут использоваться оптически изотропные материалы: кубические кристаллы и стеклообразные сплавы, что существенно уменьшает стоимость изготовления таких АО устройств. На сегодняшний день наиболее используемым изотропным АО материалом среднего и дальнего ИК диапазона является монокристаллический германий (Ge). С другой стороны, высокая акустооптическая добротность Те стимулировала создание и исследования теллуридных сплавов системы Si-Te, что привело к обнаружению в них рекордно высокой акустооптической добротности [4,5]. Далее, с целью улучшения оптических и акустических свойств теллуридных сплавов при сохранении в них высокой акустооптической эффективности нами были синтезированы и исследованы новые тройные ХСП в системе Ge-Se-Te [13,14]. Однако проблемы энергосбережения диктуют необходимость поиска новых эффективных акустооптических материалов, что стимулирует исследования по оптимизации составов ХСП ИК диапазона на основе теллура, позволяющих продвинуться в коротковолновую область ИК спектра, в частности в область длин волн $\lambda \approx 1.5$ мкм (область прозрачности стандарта ТЕЛЕКОМ), что обеспечивает не только расширение оптического диапазона АО устройств, но и существенное увеличение эффективности устройств в этой области спектра.

Целью данной работы — создание новых тройных и четверных сплавов системы Ge–Se–Te и Ge–Se–Te–S с целью продвижения края оптического поглощения в коротковолновую область, изучение и анализ оптических, акустических и акустооптических свойств новых теллуридных сплавов и оптимизация состава, перспек-

[¶] E-mail: L.Kulakova@mail.ioffe.ru

тивного для создания эффективных АО устройств в широкой (включая и ближнюю) ИК области.

2. Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовались исходные материалы (Ge, Se, Te) марки "ОСЧ". Синтез проводился в откачанных запаянных кварцевых ампулах с удлиненным конусным концом [15]. Составы исследованных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы исследованных материалов

$Ge_{20}Se_3Te_{75}S_2$	$Ge_{22}Se_3Te_{73}S_2$	$Ge_{20}Se_{10}Te_{70}$	Ge ₃₀ Se ₃₀ Te ₄₀
Ge20Se7Te70S3	$Ge_{22}Se_7Te_{68}S_3$	$Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$	$Ge_{30}Se_{25}Te_{45}$
Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₀ S ₅	Ge ₂₂ Se ₅ Te ₆₈ S ₅	Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	Ge ₃₀ Se ₂₀ Te ₅₀

Для акустических, оптических и акустооптических измерений образцы размером 6 × 6 × 8 мм приготавливались посредством охлаждаемой резки с последующей тонкой шлифовкой и оптической полировкой плоскопараллельных торцов и двух боковых граней. Размеры исследуемых образцов определялись требованиями средних размеров акустооптической ячейки. Исследования спектров пропускания в диапазоне длин волн 1.1-1.7 мкм выполнялись с использованием спектрометра фирмы "Ocean Optics" NIR512, в диапазоне 2.5-20 мкм — ИК спектрометра "Bruker IFS-113V" при нормальном угле падения излучения на образец. Спектры записывались с участка образца площадью 0.5 × 0.5 мм. Для измерений коэффициента преломления использовались [16] гониометрический метод (метод призмы) и данные измерений угла полной поляризации (угла Брюстера).

Продольные звуковые волны возбуждались резонансными пьезопреобразователями из ниобата лития или пьезокерамики, приклеиваемыми к соответствующей грани образца посредством клея "Nonaq Stopcock". Использовались как основная частота преобразователя $(f = 30 \text{ M}\Gamma\mu$ для ниобата лития и 20 М $\Gamma\mu$ для пьезокерамики), так и его высшие гармоники. Измерения поглощения звука проводились двумя методами. Высокочастотные (частота звуковой волны $f = 90-700 \text{ M}\Gamma\mu$) данные получены акустооптическим методом, низкочастотные $(f = 14-90 \text{ M}\Gamma\mu)$ — импульсным эхо-методом. Погрешность измерения поглощения не превышала 5%.

Данные о скорости звука получены методом совмещения СВЧ заполнения последовательных эхоимпульсов [17]. Точность абсолютных измерений при этом была около 2%, относительных — 0.01%.

В акустооптических измерениях использовалось явление брэгговской дифракции света на акустической волне. Источником света служил He–Ne ($\lambda = 3.39$ мкм) лазер. В качестве эталона использовались монокристаллы Ge, ориентированные вдоль оси [100]. Для измерений акустооптической добротности использовался метод Диксона [18].

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что эффективность η брэгговской дифракции определяется интенсивностью P звука, коэффициентом акустооптического качества (добротности) M_2 и длиной волны оптического излучения λ :

$$\eta \approx \frac{I_1}{I_0} \approx \frac{M_2 P}{\lambda^2},\tag{1}$$

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho v^3},\tag{2}$$

где I_1, I_0 — интенсивности дифрагированного и падающего света соответственно, n — коэффициент преломления, p — фотоупругий модуль, v — скорость звука, ρ — плотность. Таким образом, η существенным образом определяется как свойствами (оптическими, акустическими и акустооптическими) материала, так и длиной волны излучения.

3.1. Оптические свойства

Нами исследовались оптические свойства синтезированных сплавов в широком диапазоне длин волн оптического излучения. Оптические свойства синтезированных сплавов исследовались на образцах толщиной 6 мм. Дисперсия оптической прозрачности для наиболее перспективных сплавов системы Ge–Se–Te–S приведена на рис. 1 (кривые 1, 2). Для сравнения здесь приведены данные оптического пропускания сплавов Si₂₀Te₈₀ (кривая 3) и Ge₁₉Se₉Te₇₂ (кривая 4). Из представленных данных видно, что частичное замещение Se и Te в сплаве Ge₁₉Se₉Te₇₂ небольшой (3%) концентрацией серы приводит к заметному увеличению прозрачности в



Рис. 1. Дисперсия оптической прозрачности сплавов системы Ge-Se-Te(-S): *1* — Ge₂₀Se₇Te₇₀S₃, *2* — Ge₂₂Se₅Te₆₈S₅, *3* — Si₂₀Te₈₀, *4* — Ge₁₉Se₉Te₇₂, *5* — Ge₂₅Se₁₅Te₆₀.

Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 10



Рис. 2. Дисперсия оптической прозрачности германийтеллуридных сплавов: $1 - \text{Ge}_{25}\text{Se}_{15}\text{Te}_{60}$, $2 - \text{Ge}_{27}\text{Se}_{18}\text{Te}_{55}$, $3 - \text{Ge}_{30}\text{Se}_{20}\text{Te}_{50}$, $4 - \text{Ge}_{30}\text{Se}_{25}\text{Te}_{45}$, $5 - \text{Ge}_{30}\text{Se}_{30}\text{Te}_{40}$.



Рис. 3. a — спектры пропускания в ближнем ИК диапазоне; b — оптическая прозрачность материала образцов новых сплавов — T_{opt} (тонкие линии) и коэффициент амплитудного оптического поглощения — α_{opt} (жирные линии): 1 — Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, 2 — Ge₂₇Se₁₈Te₅₅, 3 — Ge₃₀Se₂₀Te₅₀, 4 — Ge₃₀Se₂₅Te₄₅, 5 — Ge₃₀Se₃₀Te₄₀.

области дальнего ИК диапазона ($\lambda \approx 10.6$ мкм). Однако дальнейшее увеличение концентрации серы (рис. 1, кривая 2) хоть и приводит к небольшому смещению края поглощения в область коротких волн, но существенным образом уменьшает оптическую прозрачность сплава. Такой результат является следствием возникновения структурной неоднородности сплава, приводящей (как показывают наши эксперименты) к неоднородности как оптической прозрачности, так и механических свойств, при увеличении содержания серы свыше 3%.

Для более существенного продвижения в коротковолновую область без уменьшения оптической прозрачности нами были изготовлены сплавы с увеличенной концентрацией Ge и Se за счет уменьшения концентрации Te. Следует отметить высокий уровень технологии, позволивший создать такие сплавы с достаточно высокой степенью однородности как оптических, так и упругих свойств. Изменение оптических свойств таких сплавов по сравнению с предыдущими показано на примере сплава Ge₂₅Se₁₅Te₆₀ (рис. 1, кривая 5): наблюдается как увеличение его прозрачности, так и смещение в область коротких волн края поглощения.

Результаты изменения дисперсии оптической прозрачности новых сплавов с изменением их составов в вышеуказанном направлении представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, край оптического поглощения смещается в коротковолновую область с уменьшением содержания теллура. Данные оптического пропускания вблизи края оптического поглощения для них (включая сплав $Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$) представлены на рис. 3, *а*. Оценки коэффициента оптического поглощения $\alpha_{\rm opt}$ сплавов, полученные из расчета оптической прозрачности Topt (пропускание за вычетом потерь на отражение) вблизи края представлены на рис. 3, b. Сравнение данных рис. 3, *а* и *b* показывают, что величина пропускания 30% (рис. 3, *a*) соответствует положению (λ_0) края оптического поглощения по уровню 0.5 ($T_{opt} \approx 50\%$). Используя данные рис. 3, можно сравнить значения (см. табл. 2) длины волны λ₀ для наиболее перспективных сплавов. Следует отметить, что представленные здесь же измеренные нами величины коэффициентов преломления *n* обнаруживают тенденцию к существенному их уменьшению с продвижением в область коротких волн, что может привести (как видно из (2)) к уменьшению акустооптической добротности.

Таблица 2. Длины волн λ₀ при значении прозрачности 30%

Состав	λ ₀ , мкм	п
Ge ₃₀ Se ₃₀ Te ₄₀	1.41	2.8
$Ge_{30}Se_{25}Te_{45}$	1.49	2.85
Ge ₃₀ Se ₂₀ Te ₅₀	1.57	2.95
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	1.64	2.96
$Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$	1.69	3.02
Ge ₁₉ Se ₉ Te ₇₂	2.17	3.3
Si ₂₀ Te ₈₀	2.05	3.2

Диапазон прозрачности, определяемый в коротковолновой области величиной пропускания 30%, приведен в табл. 2. Сплавы, указанные в табл. 2, были изучены более детально, поскольку, как будет показано далее, они представляются наиболее интересными объектами с научной точки зрения и перспективными материалами для создания акустооптических устройств. В противоположность этому остальные сплавы оказались хрупкими (напряженными), что, скорее всего, является следствием их высокой механической дефектности.

3.2. Акустические свойства

Нами исследованы акустические свойства наиболее перспективных теллуридных сплавов. Данные о плотности и скорости звука в этих сплавах приведены в табл. 3. Из анализа полученных данных видно, что упругие свойства сплавов определяются в значительной степени теллуридной матрицей. Действительно, в сплавах с содержанием Те более 60% скорость звука изменяется мало и лишь с уменьшением содержания Те (менее 50%) скорость звука заметно возрастает, что, помимо уменьшения коэффициента преломления в этих сплавах, должно приводить к уменьшению (согласно (2)) АО добротности. Величины и частотные зависимости коэффициентов поглощения звука исследованных сплавов системы Ge-Se-Te близки между собой. Для иллюстрации на рис. 4 приведены данные для нового сплава Ge25Se15Te60 и ранее оптимизированных сплавов: Si₂₀Te₈₀ и Ge₁₉Se₉Te₇₂. Как видно из рисунка, величина поглощения в новом сплаве не превышает, а даже несколько меньше поглощения в ранее исследованных, что свидетельствует о высокой



Рис. 4. Частотная зависимость коэффициентов акустического поглощения: *1* — Si₂₀Te₈₀, *2* — Ge₁₉Se₉Te₇₂, *3* — Ge₂₅Se₁₅Te₆₀.

Таблица 3. Упругие свойства сплавов

Состав	<i>v</i> , 10 ⁵ см/с	$ ho$, г/см 3
Ge ₃₀ Se ₃₀ Te ₄₀	2.4	4.96
Ge ₃₀ Se ₂₅ Te ₄₅	2.3	5.01
Ge ₃₀ Se ₂₀ Te ₅₀	2.2	5.00
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	2.15	5.2
$Ge_{25}Se_{15}Te_{60}$	2.12	5.27
Ge19Se9Te72	2.06	5.41
Si ₂₀ Te ₈₀	2.03	5.03
Ge	4.92	5.33

Таблица 4. Акустооптические свойства сплавов. $M_2^* = M_2/(M_2^{\perp})_{\text{Ge}}, (M_2^{\perp})_{\text{Ge}} = 110 \cdot 10^{-18} \text{ c}^3/\text{г} [18], \lambda = 3.39 \text{ мкм}$

Состав	Диапазон прозрачности, мкм	n	Ε	M_2^*
$Ge_{30}Se_{30}Te_{40}$	1.38-16	2.8	≡ ⊣	4.6 3.8
$Ge_{30}Se_{25}Te_{45}$	1.48-17	2.85	∥ ⊥	6.2 5.3
$Ge_{30}Se_{20}Te_{50}$	1.57-17	2.95	∥ ⊥	8 6.8
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	1.64-17	2.96	∥ ⊥	11 9
Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	1.49-17	3.02	∥ ⊥	12 10
$Ge_{19}Se_{9}Te_{72}$ $Si_{20}Te_{80}$	2.17-18 2.05-13 2 20	3.3 3.2		9.6 8

его однородности. Частотная зависимость поглощения имеет характерный для стеклообразного состояния вид, близкий к линейному, что позволяет использовать сплав в более широком диапазоне звуковых частот, а значит, и длин волн оптического излучения.

3.3. Акустооптические свойства

Измеренные нами значения M_2^* приведены в табл. 4 для направлений поляризации *E* света вдоль (||) и перпендикулярно (\perp) к направлению распространения звука в единицах относительно (M_2^{\perp})_{Ge} монокристаллического Ge: $M_2^* = M_2/(M_2^{\perp})_{\text{Ge}}$, (M_2^{\perp})_{Ge} = 110 · 10⁻¹⁸ с³/г [19]. Сопоставление полученных данных показывает, что наибольшей АО добротностью обладает новый сплав Ge₂₅Se₁₅Te₆₀. Помимо этого, как видно из табл. 2 и 5, его край оптического поглощения существенно сместился в коротковолновую область. Поскольку, как мы раньше упоминали, наиболее информативным является параметр

$$\eta \approx \frac{I_1}{I_0} \approx \frac{M_2 P}{\lambda^2}$$

то для расчета акустооптической эффективности исследованных сплавов с учетом смещения края поглощения мы использовали параметр $\eta^* = M_2^*/\lambda_0^2$ (нормированный на акустическую интенсивность). Из сравнения

1.84

1.08

1

пропускания .	0/0			
Состав	λ ₀ , мкм	$\lambda_0/\lambda_0^{\rm et}$	$\eta^* pprox M_2^{*\perp}/\lambda_0^2$, мкм $^{-2}$	$\eta^*/\eta^{*\mathrm{et}}$
Ge ₃₀ Se ₃₀ Te ₄₀	1.4	0.69	1.94	1.02
$Ge_{30}Se_{25}Te_{45}$	1.49	0.73	2.39	1.27
$Ge_{30}Se_{20}Te_{50}$	1.58	0.77	2.72	1.47
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	1.64	0.8	3.35	1.76

3.5

2.05

 $1.9 = n^{*et}$

0.82

1.06

1.69

2.17

 $2.05 = \lambda_0^{\text{et}}$ 1

Таблица 5. Сравнительные акустооптические эффективности сплавов при длине волны λ_0 , соответствующей коэффициенту пропускания 30%

полученных данных (см. табл. 5) для новых и ранее исследованных сплавов следует, что наибольшая акустооптическая эффективность достижима в сплавах Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, Ge₂₇Se₁₈Te₅₅, Ge₃₀Se₂₀Te₅₀ и Ge₃₀Se₂₅Te₄₅. Эффективность акустооптического взаимодействия на "краю оптического поглощения" (по уровню 50% прозрачности материала) возрастает в них в ~ 1.3–1.9 раза по сравнению с эталонным сплавом Si₂₀Te₈₀, а диапазон оптической прозрачности продвигается в коротковолновую область до $\lambda_0 = 1.49$ мкм.

4. Заключение

Ge25Se15Te60

Ge₁₉Se₉Te₇₂

Si20 Te80

Из анализа полученных данных оптических, акустических и акустооптических свойств исследованных стекол следует.

 Свойства новых полученных сплавов определяются в значительной степени количественным содержанием теллура.

2) Для всех новых исследованных сплавов системы Ge-Se-Te обнаружена тенденция к смещению края оптического поглощения в коротковолновую область при уменьшении содержания Te, однако при этом уменьшается их акустооптическая добротность.

3) Оптимальным является сплав Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, обладающий наибольшим значением акустооптической добротности (M_2). Этот же сплав обладает наибольшей АО эффективностью (η) вблизи края его оптического поглощения ($\lambda_0 = 1.69$ мкм). Он представляется наиболее перспективным для создания на его основе АО приборов ближней ИК области: край поглощения Ge₂₅Se₁₅Te₆₀, как видно из табл. 2 и 5, сместился в коротковолновую область, а эффективность дифракции возросла почти в 2 раза по сравнению с эталонным Si₂₀Te₈₀.

4) Однако не меньший интерес представляют сплавы $Ge_{27}Se_{18}Te_{55}$, $Ge_{30}Se_{20}Te_{50}$ и $Ge_{30}Se_{25}Te_{45}$: при сохранении достаточно высокой эффективности они представляют интерес для создания АО устройств в ближней ИК области, в частности на длине волны $\lambda = 1.5$ мкм.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 11-02-00729) и научными программами президиума РАН.

Список литературы

- J. Nishii, T. Yamashita, T. Yamagishi. J. Mater. Sci., 24 (12), 4293 (1989).
- [2] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson. Nat. Photonics, 5 (3), 141 (2011).
- [3] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. J. Non-Cryst. Sol., 256 (1), 6 (1999).
- [4] Ю.В. Илисавский, Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, Э.З. Яхкинд. Акуст. журн., 40 (2), 307 (1994).
- [5] L.A. Kulakova, B.A. Matveev, B.T. Melekh. J. Non-Cryst. Sol., 266–269, 969 (2000).
- [6] R.W. Dixon. J. Appl. Phys., **38** (13), 5149 (1967).
- [7] В.И. Балакший, В.Н. Парыгин, Л.Е. Чирков. *Физические* основы акустооптики (М., Радио и связь, 1985).
- [8] J.P. Xu, R. Stroud. Acousto-optic Devices: Principles, Design and Applications (N.Y., Wiley and Sons Inc., 1992).
- [9] А.М. Дьяконов, Ю.В. Илисавский, Э.З. Яхкинд. ЖТФ, 51 (7), 1494 (1981).
- [10] D. Souilhac, D. Billeret, A. Gundjian. Appl. Optic., 28 (18), 3993 (1989).
- [11] В.И. Балакший, В.Б. Волошинов, Г.А. Князев, Л.А. Кулакова. ЖТФ, 78 (10), 87 (2008).
- [12] N. Gupta, B. Voloshinov, A. Knyazev, A. Kulakova. J. Opt., 14 (3), 035 502 (2012).
- [13] Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, В.И. Бахарев, В.Х. Кудоярова. ФТП, 37 (7), 822 (2003).
- [14] L.A. Kulakova, V.Kh. Kudoyarova, B.T. Melekh, V.I. Bakharev. J. Non-Cryst. Sol., 352 (9–20), 1555 (2006).
- [15] С.А. Грудинкин, В.И. Бахарев, В.М. Егоров, Б.Т. Мелех, В.Г. Голубев. ФТП, 45 (11), 1520 (2011).
- [16] Н.М. Меланхолин. Методы исследования оптических свойств кристаллов (М., Наука, 1970) с. 156.
- [17] E.J. Papadakis. J. Acoust. Soc. Amer., 42 (5), 1045 (1967).
- [18] R.W. Dixon. IEEE J. Trans., V.QE-3 (2), 85 (1967).
- [19] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова и др. *Акустические кристаллы*". Справочник (М., Наука, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Ge—Te—Se- and Ge—Te—Se—S-alloys new materials for acousto-optic devices of near, middle and far infrared spectral region

L.A. Kulakova, B.T. Melekh, S.A. Grudinkin, A.P. Danilov

loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Optical, acoustic, and acousto-optic properties of a new Ge–Se–Te- and Ge–Se–Te–S alloys have been studied. Due to optimization of the parameters efficient acousto-optic materials transparent in wide ($\lambda = 1.5-18 \,\mu$ m) infrared region have been fabricated.