

Эффекты фото-“гашения-возгорания” и насыщения индуцированной примесной решетки в кристаллах ZnSe:Cr

В. Гаврюшин¹⁾, А. Кадис, М. Суджюс, К. Ярашюнас

Институт материаловедения и прикладных исследований и кафедра физики полупроводников
Вильнюсского университета, 2040 Вильнюс, Литва

Поступила в редакцию 9 ноября 2005 г.

Предложена модель и расчеты, поясняющие эффекты аномальной кинетики и динамики сигналов неравновесной самодифракции света (“провал и возгорание” по окончании импульса генерации решетки и эффекты насыщения), наблюдаемые в экспериментах по четырехволновому смешению в кристаллах, легированных глубокими центрами. Данные проявления объясняются эффектами оптического опустошения локальных центров тем же импульсом генерации решетки и лишь последующим “возгоранием” примесной решетки захватом ими зонных носителей, формирующих предварительно созданную светодинамическую решетку.

PACS: 61.72.—y, 73.50.Gr, 81.70.Fy

1. Введение. Спектроскопия неравновесного четырехволнового смешения (FWM) утвердилась как мощный инструмент исследования динамики возбуждений в полупроводниках [1–4]. Определенным достоинством FWM может стать разделение вкладов в сигнальную волну первичных и вторичных решеток и связанная с этим возможность исследования релаксационных процессов, процессов переноса энергии и др.

Недавно [5] были представлены результаты исследований техникой FWM неравновесной динамики носителей в легированных глубокими примесями Cr кристаллах ZnSe. Временные и интенсивностные зависимости нелинейного оптического отклика в ZnSe:Cr свидетельствовали об участии состояний Cr^{1+}/Cr^{2+} в генерации носителей, о быстрой релаксации носителей и обнаружили аномальное поведение кинетики и динамики дифрагированных сигналов неясной природы.

Легированные ионами переходных металлов полупроводники групп II–VI привлекают внимание как активная среда для создания твердотельных лазеров среднего ИК диапазона с широким диапазоном (2.1–2.8 мкм) непрерывной перестройки [6–10], действующих при комнатной температуре. Актуальность разработки таких лазеров связана с широкими возможностями их применения в медицине, оптической связи, а также в различных спектроскопических исследованиях, например для оптической идентификации химических веществ [11].

Ниже представлены расчеты, поясняющие эффекты аномальной кинетики и динамики сигналов неравновесного FWM (“провал и возгорание” по окончании импульса генерации решетки и эффекты насыщения), наблюдаемые в кристаллах, легированных глубокими центрами [5]. Данные проявления объясняются эффектами оптического опустошения локальных центров тем же импульсом генерации решетки и лишь последующим “возгоранием” примесной решетки захватом ими зонных носителей, формирующих предварительно созданную светодинамическую решетку.

2. Экспериментальные результаты. Исследовались полуизолирующие объемные кристаллы ZnSe:Cr (N_{Cr} от $5 \cdot 10^{18}$ до $5 \cdot 10^{19}$ ат/см³) [5]. Исследования фотолюминесценции [11] указывают, что Cr находится в оптически активном состоянии Cr^{2+} , причем с сохранением высокого структурного качества кристаллов [11], при введении Cr вплоть до концентрации $\sim 10^{19}$ см⁻³.

Атомы хрома, заменяющие катионы в решетке II–VI, обычно упоминаются как ионы Cr^{2+} (то есть $3d^4$ -ионы), потому что два их электрона участвуют в образовании связей с четырьмя соседними анионами. Зарядовое состояние Cr^{2+} (рис.1) предпочтительно, но атомы Cr могут быть первоначально включены в решетку в виде состояний Cr^+ или Cr^{3+} , в зависимости от присутствия других компенсирующих дефектов [12]. Состояния Cr^+ могут временно формироваться при фотовозбуждении электронов из валентной зоны, то есть $Cr^{2+} + e_{VB} \rightarrow Cr^+$. Прямая накачка расщепленных кубическим полем состояний Cr^{2+} в полосу переда-

¹⁾e-mail: vg093ff@voruta.vu.lt

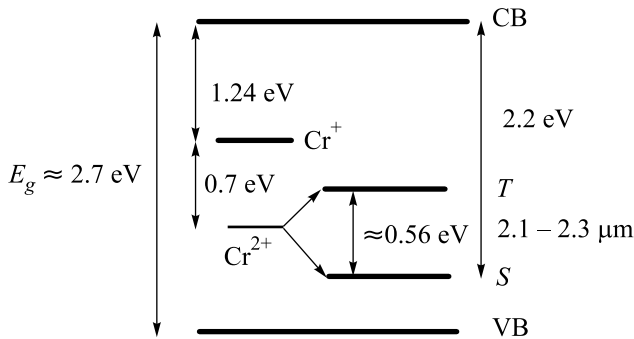


Рис.1. Энергетическая схема кристаллов ZnSe:Cr^{2+} с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2.7$ эВ

чи заряда $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^+$ (~ 1.8 мкм [13]) вызывает колебательно-уширенную ИК полосу эмиссии (на переходах ${}^5E \rightarrow {}^5T^2$) высокой эффективности [14] в диапазоне 2–3 мкм (рис.1).

Неравновесные носители создавались с использованием поля интерференции света

$$I_L(x) = I_L \cdot [1 + \cos(K_g x)], \quad (1)$$

от двух 25-пикосекундных лазерных импульсов (с $\hbar\omega_L = 2.34$ эВ) в режиме брегговской решетки [5]. Светонаведенная пространственная модуляция плотности носителей

$$N(x) = N_0 + \Delta N \cos(K_g x), \quad (2)$$

где $K_g = 2\pi/\Lambda$, – волновой вектор решетки, Λ – период модуляции поля и решетки, измерялась дифракцией света задержанного пробного луча с $\hbar\omega = 1.17$ эВ [4, 5]. Соответствующие оптические схемы эксперимента даны в [5].

Фотовозбуждение носителей квантами $\hbar\omega_L < E_g \approx 2.73$ эВ являлось объемным, двухфотонным и/или через глубокие состояния примесей. Если предположить присутствие двух зарядовых состояний Cr (Cr^+ при 1.24 эВ и Cr^{2+} при 2.2 эВ ниже зоны проводимости, рис.1) и то, что Cr^+ появляется только при фотовозбуждении [15, 16], то можно видеть, что двухступенчатые переходы через состояния Cr могут принять участие в генерации носителей при возбуждении квантами 2.34 эВ $< E_g$. Первый этап – фотогенерация Cr^+ (то есть $\text{Cr}^{2+} + \hbar\omega \rightarrow \text{Cr}^+ + \hbar\nu_{\text{VB}}$) и второй – их фотовозбуждение, $\text{Cr}^+ + \hbar\omega \rightarrow \text{Cr}^{2+} + e_{\text{CB}}$.

При возбуждении ZnSe:Cr квантами 2.34 эВ наблюдались быстрые и медленные компоненты кинетики распада решетки (рис.2а). Очень быстрая релаксация электронов проводимости ($\tau_r \approx 45$ пс), практически в течение действия импульса лазера, наблюдалась из-за весьма большого поперечного сечения захвата носителей центрами Cr^{2+} . Предпо-

ложение об эффективной нелинейной рекомбинации носителей в ZnSe:Cr следует из светоинтенсивностных зависимостей (СИЗ) дифракции (рис.2б). В случае двухфотонных или ненасыщенных двухступенчатых межзонных переходов показатель степени γ зависимости $\eta \propto I^\gamma$ был бы равным 4 (так как $\eta \propto N^2$ и $\Delta N \propto I^2$, [17]). Быстрая нелинейная рекомбинация может уменьшить скорость генерации носителей [4], и наблюдаемое значение $\gamma = 1.7$ указывает на механизм рекомбинации более чем квадратной степени.

Присутствие длинных хвостов релаксации указывает на последующий этап в релаксации носителей с линейной зависимостью от степени возбуждения (при $\Delta t = 1500$ пс, рис.2б), переходящей в сублинейную. Наблюдаемый хвост релаксации в [5] приписывался локальному нагреву решетки из-за быстрой безызлучательной рекомбинации, то есть механизму формирования температурной решетки, которая находится в противоположной фазе относительно решетки на свободных носителях. Противоположный знак модуляции индекса преломления может привести к провалу в кинетике дифракции [18], если эти два механизма близки по силе.

Проявление такой конкуренции заметно на рис.2а как провал при $\Delta t \sim 100$ пс. Ниже приводится альтернативный механизм для объяснения данной аномалии как результата неизбежного формирования примесной дифракционной решетки при оптической и рекомбинационной перезарядке центров Cr.

3. Теоретические расчеты и обсуждение.

Объемное двухфотонное возбуждение приводит к генерации неравновесных свободных носителей (НСН) и к эффектам поглощения ими света [19, 20], что может изменить динамику формирования решетки, уменьшая показатель степени γ СИЗ. Наличие же при этом в кристалле локальных центров быстрого захвата, за счет изменения их заселенности, проявляется в фотоиндуцированных явлениях как поглощения [21], так и самодифракции света.

Рассмотрим оптические переходы (рис.3) через глубокие акцепторные состояния A с глубиной залегания E_A и концентрацией M . Балансное уравнение для динамики заселенности центров $m(t)$ с учетом переходов, показанных на рис.3, будет следующее:

$$\begin{aligned} dm(t)/dt = & (M - m(t))[\sigma_{cA}(\omega_L)I_L(t) + \tau_\Sigma^{-1}] - \\ & - m(t)\sigma_{vA}(\omega_L)I_L(t), \end{aligned} \quad (3)$$

где введено время жизни неравновесной заселенности центров τ_Σ :

$$\tau_\Sigma^{-1}(t) = \left[\gamma_{vA}p(t) - \frac{m(t)}{M - m(t)}\gamma_{cA}n(t) \right], \quad (4)$$

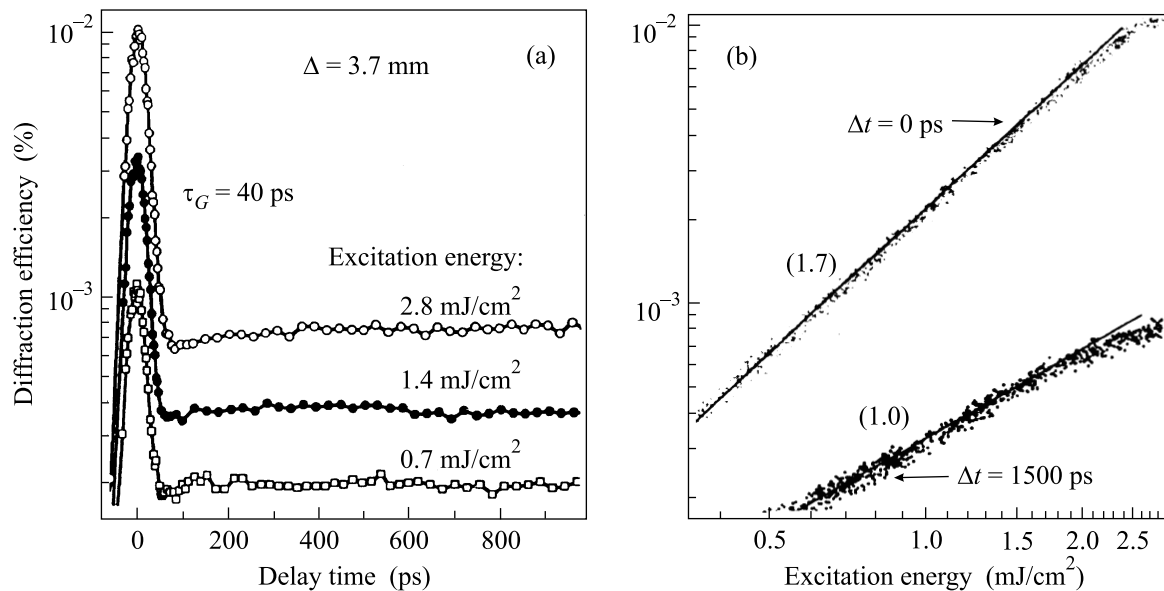


Рис. 2. Кинетика релаксации решетки носителей (а) и светоинтенсивностные зависимости (СИЗ) эффективности дифракции (b) в ZnSe:Cr ($N_{\text{Cr}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при возбуждении и регистрации решетки светом с $\lambda = 534 \text{ нм}$ и длительностью в 25 пс [5]. Числа в скобках указывают характерные наклоны СИЗ

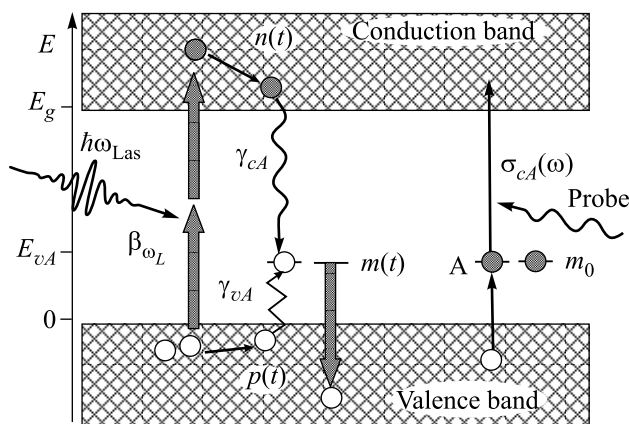


Рис. 3. Схема процессов, учитываемых при расчетах динамики примесной решетки. Жирные стрелки – переходы с поглощением лазерных квантов при ДФП возбуждении кристалла $\beta(2\omega_L)$ и фотоионизации центров $\sigma_{vA}(\omega_L)$. Тонкие стрелки – поглощение зондирующего света. Ломаные линии – захват носителей

которое определяется коэффициентами захвата центром свободных дырок γ_{vA} , и электронов γ_{cA} и их концентрациями $p(t)$ и $n(t)$. Формирование индуцированных сигналов описывается выражениями (3)–(4), где $\Delta n(t)$ определяется двухфотонным возбуждением, так как $E_g > \hbar\omega_L > E_g/2$. При достаточно коротких импульсах лазера $t_L < \tau_r$

$$\Delta n(t) = \Delta p(t) = n(t) - n_0 = \frac{\beta_{2\omega_L} I_L^2}{2\hbar\omega_L} e^{-t/\tau_r} \int_0^t L^2(t') dt', \quad (5)$$

$\beta_{2\hbar\omega_L}$ – константа двухфотонного поглощения (ДФП) квантов лазера.

Нас интересует эффект двойственного воздействия лазерного импульса на динамику заселенности центров $m(t)$ в условиях двухфотонного возбуждения. Это проявляется в эффекте “возбуждения-гашения” сигналов дифракции (или люминесценции), как в [21].

Суть явления заключается в том, что лазерный импульс, двухфотонно генерирующий решетку НСН, посредством захвата которых заселяются центры, формирует, таким образом, и вторичную, примесную решетку. Кроме того, этот же импульс одновременно и опустошает центры их фотоионизацией. Таким образом, лазерный импульс одновременно и возбуждает и гасит примесную решетку. Конкуренция этих явлений сложно развивается во времени. Причем в случае, когда времена жизни НСН превышают длительность импульса возбуждения, дифракция света будет возгораться лишь после его окончания. Если для этих центров второй этап рекомбинации излучательный, то возможен эффект “возбуждения-гашения” полосы примесной люминесценции, как это наблюдалось в [21]. Проявлением такой конкуренции оптической и рекомбинационной перезарядки центров Cr мы и попытаемся объяснить наличие аномалий СИЗ в виде провалов при $\Delta t \sim 100 \text{ пс}$ на рис.2а.

СИЗ от примесной решетки определяются динамикой изменения заселенности центров Δm , которая при умеренных интенсивностях возбуждения квадра-

тична от I_L , так как следит за концентрацией НСН. Затем с ростом возбуждения, за счет конечности числа локальных центров, Δm достигает значения их концентрации, а сигналы при этом насыщаются. Рассмотрим динамику данных процессов (рис.3) из балансных уравнений (3), (4) для изменения заселенности акцепторов дырками $m(t)$ при асимметрии коэффициентов захвата НСН $\gamma_{vA} \gg \gamma_{cA}$, а также энергетическом запрете переходов фотонейтрализации $\sigma_{cA}(\omega_L) = 0$. Решение (3) тогда можно выразить следующим образом:

$$\frac{m(t)}{m_0} = \frac{1}{Z(t)} \left\{ 1 + \frac{M}{m_0} \gamma_{vA} \int_0^t Z(t') p(t') dt' \right\}, \quad (6)$$

$$Z(t) \equiv \exp \left\{ \int_0^t [\gamma_{vA} p(t') + \sigma_{vA}(\omega_L) I_L(t')] dt' \right\}, \quad (7)$$

где m_0 – “темновая” заселенность центров электронами $m_0 \equiv m(0)$, а концентрация двухфотонно генерируемых дырок $p(t)$ определяется выражением (5) при $\tau_r \gg t_L$. Сигналы дифракции от решеток примесной и НСН определяются изменениями заселенности (6) и концентрации НСН, соответственно. Они в некоторой степени аддитивны, хотя бы даже из-за того, что обсуждаемые эффекты гашения должны эффективно разделять их во времени, поэтому интенсивность дифракции можем выразить как

$$I_{\text{Difr}}(t) = D I_L^2 [m(t) + C I_L^{\gamma}(t)]. \quad (8)$$

Мы здесь не обсуждаем природу поведения решетки на НСН, поэтому второй член в (8) выражаем эмпирической степенной зависимостью с $\gamma = 1.7$ (рис.2b). На рис.4 и 5 представлены расчеты изменений кинетики заселенности центров $m(t)$ (6) и $I_{\text{Difr}}(t)$ (8) с ростом уровня возбуждения I_L для гауссового импульса лазера:

$$I_L(t) = I_L^a \cdot L(t), \quad I_L^a \equiv t_L^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} I_L(t) dt, \quad (9)$$

$$L(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{b} - 2 \right)^2 \right] - e^4,$$

где $L(t)$ – огибающая импульса, обнулив Гаусс везде, кроме $0 \leq t \leq 4b$; $b = t_L / 2\sqrt{\ln 2}$, t_L – длительность импульса по полувысоте; а $I_L^a = I_L(2b)$ – его амплитуда. Использовались параметры: $t_L = 25$ пс;

$\tau_r = 43$ пс; $\sigma_L = \sigma_{vA}(\omega_L) = 10^{-18} \text{ см}^{-2}$ [22], $\beta = 0.1 \text{ см/МВт}$, $\gamma_{vA} = 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, $m_0/M = 0.1$, $M = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 1.7$ (рис.2b), $C = 18$, $D = 4500$.

Кинетика сигналов дифракции при DFWM для ZnSe:Cr, согласно данным [5], и ее сопоставление с теоретическими, согласно (6)–(9), приводятся на рис.4 и 5. На рис.4 приведено сопоставление экспериментальных и расчетных сигналов, а на рис.5а показана также и динамика сигналов с изменением интенсивности импульса генерации. Пунктирными кривыми на рис.4б и рис.5а приведена кинетика заселенности центров $m(t)/M$. Это соответствует компоненте дифракции от примесной решетки, которая образуется при разрушении решетки НСН, захватом зонных носителей, но возгораясь лишь по окончании импульса лазера, который опустошает центры, разрушая этим примесную решетку.

Как видим из рис.4 и 5, во время действия лазерной подсветки примесная компонента дифракции может полностью гаситься, резко возгораясь по окончании импульса лазера, с ростом возбуждения, а затем насыщаясь. Релаксация примесной решетки по окончании модулирующего импульса, согласно (6), определяется временами жизни (4) неравновесной заселенности центров τ_{Σ} .

Так как динамика формирования примесной решетки определяется значением коэффициента захвата носителей центрами (предположительно Cr^{2+}), как видно из сопоставления кривых I' и I'' на рис.5б, можем объявить о значении этого параметра для центров Cr в ZnSe: $\gamma_{vA} \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$.

Линейная СИЗ дифракции от примесной решетки (8) может иметь место при полном насыщении заселенности с ростом возбуждения, когда $m(t) \rightarrow M$. При этом в области насыщения должна нарушаться “синусоидальность” (2) наведенной примесной решетки (рис. 6) и проявляться в репликах дифракции более высоких порядков и/или “расплывании” профиля дифрагированного пробного пучка.

Светонаведенная пространственная модуляция плотности локализованных носителей $m(x)$ при малых интенсивностях будет совпадать с решеткой НСН (2). Нас интересует видоизменение профиля решетки в условиях ее насыщения $m(x, I_L) = M/[1 + \aleph I_L^{-\gamma}]$ при нелинейной СИЗ степени γ , которое нормировав по амплитуде, можно описать в виде

$$\frac{m(x, I_L)}{m(0, I_L)} = \frac{1 + \aleph I_L^{-\gamma}}{1 + \aleph [I_L(1 + \cos(K_g x))]^{-\gamma}}, \quad (10)$$

где поле интерференции $I_L(x)$ определено в (1) и \aleph^{-1} – критическая интенсивность насыщения. На

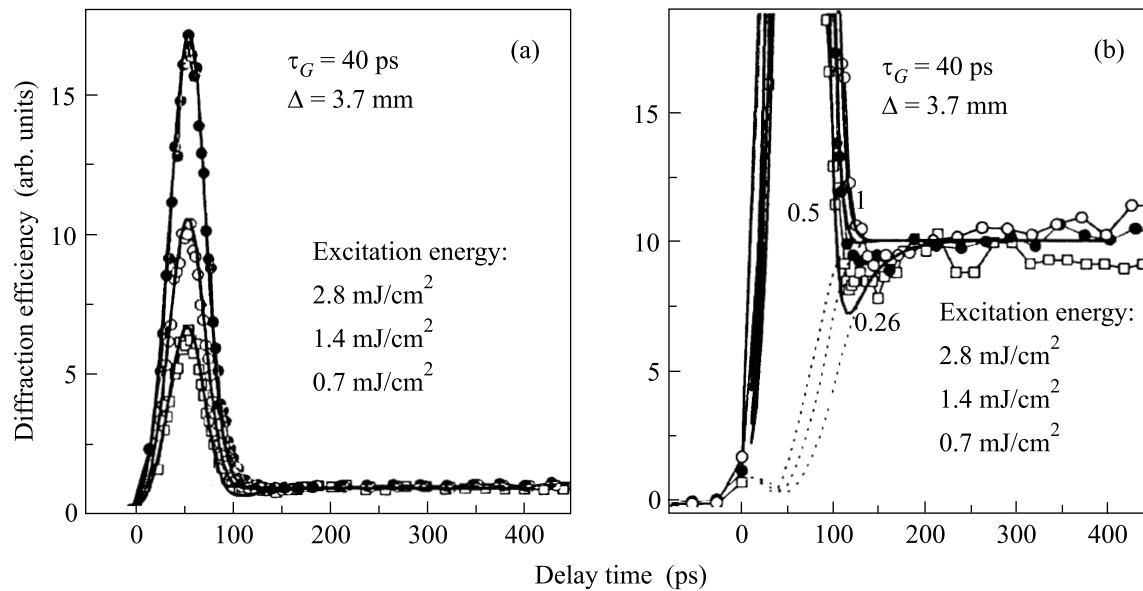


Рис.4. Кинетика сигналов дифракции при DFWM для ZnSe:Cr ($N_{Cr} = 5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$), согласно данным [5], и их сопоставление с теоретически рассчитанными согласно (6)–(9). Рисунки отличаются масштабом оси y ; точки – эксперимент [5] (рис.2а); кривые – теоретические. Пунктирные кривые на рис.(b) – кинетика заселенности центров $m(t)/M$. Это соответствует компоненте дифракции от примесной решетки, которая образуется при разрушении решетки НСН, их захватом, но возгораясь лишь по окончании импульса лазера, который опустошает центры, разрушая этим примесную решетку

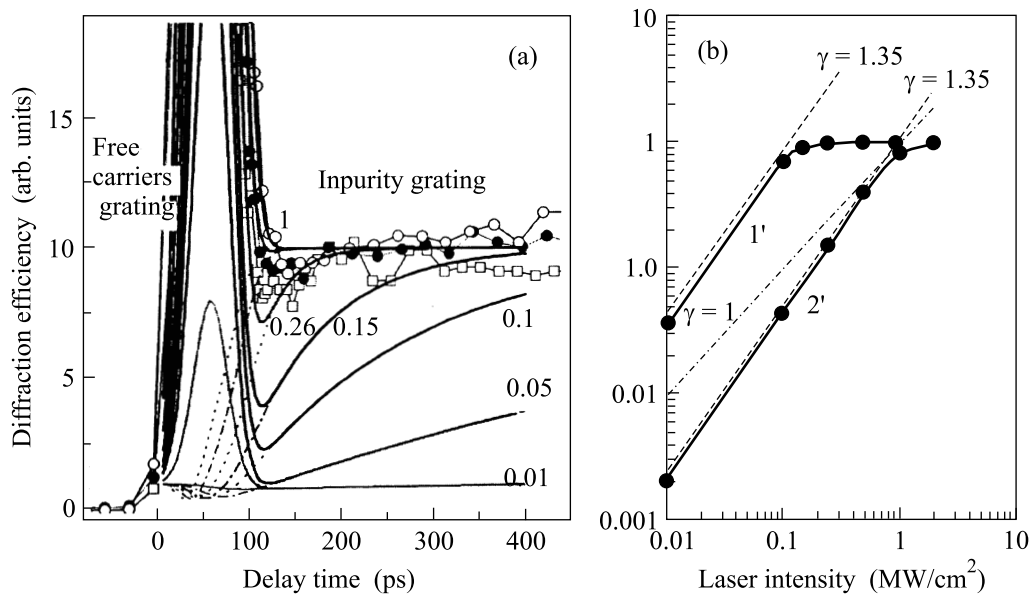


Рис.5. Кинетика и динамика сигналов дифракции при DFWM для ZnSe:Cr [5] и их сопоставление с рассчитанными, согласно (6)–(9). Пунктирные кривые – кинетика заселенности $m(t)/M$ центров, что соответствует компоненте дифракции от примесной решетки. Кроме сопоставления экспериментальных и расчетных сигналов, как на рис.4, показана также и динамика сигналов с изменением интенсивности импульса генерации (а) и светоинтенсивностные зависимости дифракции (b) при разных значениях коэффициента захвата носителей центрами: $\gamma_{vA} = 3 \cdot 10^{-15}$ (кривая 1' соответствует данным рис.а), $\gamma_{vA} = 10^{-16}$ (кривая 2') см 3 /с

рис.6 представлено смоделированное согласно (10) поведение профиля примесной решетки $m(x)/m(0)$ и ее

“схлопывание” под влиянием эффектов насыщения заселенности центров $m(I_L)/M$ (10) с ростом интен-

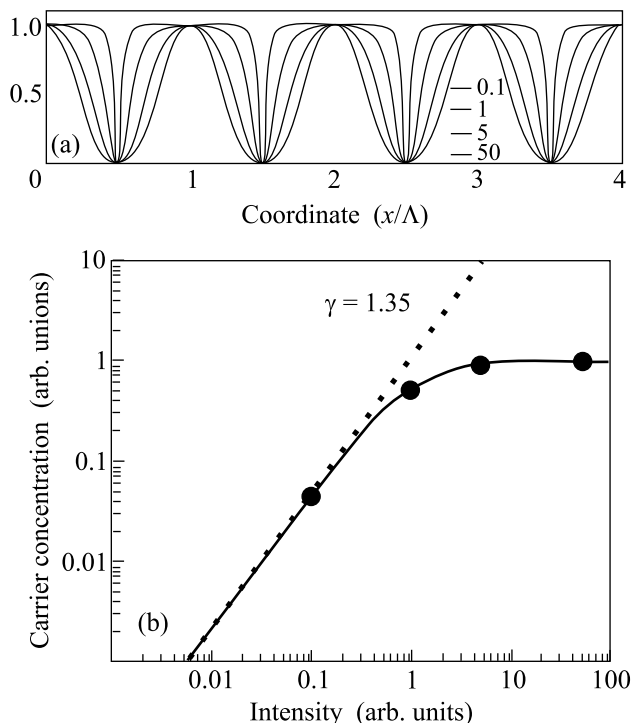


Рис.6. Профиль примесной решетки $m(x, I_L)/m(0)$, согласно (10), и ее “схлопывание” при влиянии эффектов насыщения заселенности центров $m(0, I_L)/M$ с ростом интенсивности импульса генерации I_L . Скорость генерации до насыщения: $m(I_L) = D \cdot I_L^\gamma$, $\gamma = 1.35$, соответственно данным рис.5b; Λ – период решетки. На рис.(b) показана светоинтенсивностная зависимость дифракции и точки, соответствующие представленным профилям решеток

сивности импульса генерации для СИЗ соответственно данным рис.6b. На рис.6b показаны светоинтенсивностная зависимость (10) сигналов дифракции и точки, соответствующие представленным профилям решеток.

Более высокие порядки реплик дифракции могут иметь место по различным причинам. Несинусоидальные решетки, произведенные насыщением заселенности примесей, предполагались также в легированных волокнах [23], чтобы объяснить сигналы дифракции более высоких порядков. Более высокие порядки дифракции наблюдались в FWM на связанных акцепторами экситонных комплексах в CdS [24].

Заключение. Эффекты аномальной кинетики и динамики сигналов неравновесной дифракции света, наблюдавшиеся в работе [5], такие как “провал” по окончании импульса генерации решетки, близкая к линейной светоинтенсивностная зависимость и эффекты ее насыщения, в кристаллах ZnSe:Cr, легиро-

ванных глубокими центрами, объяснимы эффектами оптического опустошения локальных центров тем же импульсом генерации решетки и лишь последующим “возгоранием” примесной решетки посредством захвата ими зонных носителей, формирующих предварительно созданную свето-динамическую решетку. Иначе говоря, это проявление конкуренции светонаведенных решеток разного типа, разрушение решетки свободных носителей с окончанием возбуждения вызывает возгорание вторичной примесной решетки. Обсуждена возможная роль эффектов нарушения “синусоидальности” профиля решеток, вызванных насыщением заселенности примесных состояний.

Исследование спонсировалось подразделением научных дел НАТО в структуре Программы “Наука для Мира” (проект # SFP-974476), Европейской Комиссией (контракт # G5MA-CT-2002-04047), и Литовским государственным фондом научных исследований.

1. E. O. Gobel, in: *Festkorperprobleme*, **30**, Ed. U. Rossler, Vieweg, Braunschweig, 1990, p. 269.
2. A. Miller, in: *Semiconductors and Semimetals*, **59**, Eds. E. Garmire and A. Kost, Acad. Press, New York, 1999, p. 287.
3. K. Jarasiunas and N. Lovergine, *Mat. Sci. Eng. B* **91-92**, 100 (2002).
4. K. Jarasiunas, in: *UV Solid-State Light Emitters and Detectors*, Eds. M. Shur and A. Zukauskas, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, 2004, p. 93.
5. A. Kadys, M. Sudzius, K. Jarasiunas et al., *Acta Phys. Polonica A* **105**, 651 (2004).
6. L. D. DeLoach, R. H. Page, G. D. Wilke et al., *IEEE J. Quant. Electronics* **32**, 885 (1996).
7. H. Ralph, R. Page, K. Schaffers et al., *IEEE J. Quant. Electronics* **33**, 609 (1997).
8. I. Sorokina and E. Sorokin, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 7 (2001).
9. T. J. Carrig, *Laser Focus World* **38**, 75 (2002).
10. V. Ivanov, M. Godlewski, A. Szczerbakowa et al., *Acta Physica Polonica* **105**, 553 (2004).
11. B. L. Vanmi, A. J. Ptak, L. Bai et al., *J. Electron. Materials*. **31**, 770 (2002).
12. J. Dziesiaty, P. Peka, M. Lehr et al., *Z. Phys. Chemie*, **201**, 63 (1997).
13. M. Godlewski and M. Kaminska, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **13**, 6537 (1980).
14. C. I. Rablau, J. Ndap, X. Ma et al., *J. Electron. Materials* **28**, 678 (1999).
15. M. Godlewski and M. Kaminska, *J. Phys. C* **13**, 6537 (1980).
16. E. Sorokin and I. T. Sorokina, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3289 (2002).

17. M. Sudzius, R. Aleksiejunas, K. Jarasiunas et al., *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 367 (2003).
18. E. Gaubas, J. Vaitkus, and K. Jarasiunas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **69**, K87 (1982).
19. Р. Балтрамеюнас, Ю. Вайткус, В. Гаврюшин, *ЖЭТФ* **87**, 74 (1984).
20. R. Baltramiejūnas, V. Gavryushin, and G. Račiukaitis, *Sol. St. Comm.* **80**, 303 (1991).
21. R. Baltramiejunas, V. Gavryushin, V. Kubertavičius, and G. Račiukaitis, *Physica B* **185**, 336 (1993).
22. J.-O. Ndad, C.I. Rablau, K. Morrow et al., *J. Electron. Materials* **31**, 802 (2002).
23. Y. Silberberg, V.L. da Silva, J.P. Heritage et al., *IEEE J. Quan. Electron.* **28**, 2369 (1992).
24. B. Lummer, J.-M. Wagner, R. Heitz et al., *Phys. Rev. B* **54**, 16727 (1996).