

УДК 621.315.592

©1995

ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЭНЕРГООБМЕН В ТРОЙНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ AgGaSe_2

А.А.Бугаев, Г.К.Аверкиева, В.Д.Прочузан

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 3 апреля 1995 г.)

Успешный синтез тройных полупроводниковых соединений типа II-IV-V_2 и I-III-VI_2 [1-3] открыл новый класс оптических материалов с рекордными нелинейными характеристиками в ближнем и среднем ИК-диапазонах спектра. Теоретические оценки нелинейной восприимчивости второго и третьего порядков [4,5] были подтверждены обширными экспериментальными исследованиями, в ходе которых были достигнуты высокоэффективное параметрическое смещение частот [6-8], генерация второй и третьей гармоник [5,9,10]. Указанная нелинейность проявляется при нерезонансном возбуждении и обусловлена нелинейностью отклика связанных электронов и свободных носителей. Однако значительно бóльшая нелинейность реализуется при резонансном возбуждении полупроводника, вызывающем перераспределение населенностей его зон и уровней. Этот тип нелинейного взаимодействия лежит в основе разработки перспективных нелинейно-оптических устройств четырехволнового смешения [11], лазерных элементов отрицательной обратной связи [12,13] и мультистабильных элементов оптической логики [14]. Применительно к тройным полупроводникам потенциал их использования в указанных выше устройствах остается нераскрытым, поскольку их нелинейность при резонансном возбуждении практически не изучалась. Цель настоящей работы заключается в исследовании процесса двухфотонного поглощения (ДФП) в AgGaSe_2 и кинетики связанного с ним двухволнового нестационарного энергообмена в пикосекундном интервале времен.

Для описания процесса ДФП рассмотрим среду с комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = (\eta + ik)^2$ и нелинейной поляризацией третьего порядка $P^{(3)}$, вдоль оси Z которой распространяется световое поле с напряженностью $E_{-1/2} \{ \exp(i(\omega_0 t - Kz)) + \text{с.с.} \}$. В приближении медленно меняющихся амплитуд волновое уравнение для i -й

скалярной компоненте поля записывается в виде [15,16]

$$-i \left(\frac{2\omega_0 \eta}{c} \right) \frac{d}{dz} E_l(z) + (k^2 - 2i\eta k) \left(\frac{\omega_0}{c} \right)^2 E_l(z) = \left(\frac{2\pi\omega_0}{c} \right)^2 P_l^{(3)}, \quad (1)$$

где $K = \omega_0 \eta / c$, ω_0 — круговая частота. Ответственной за ДФП является мнимая часть нелинейной поляризации третьего порядка

$$P_l^{(3)} = 3 \Sigma \text{Im} \chi_{ijkl}(-\omega_0, \omega_0, \omega_0, -\omega_0) E_j E_k E_l^*. \quad (2)$$

Здесь * — символ комплексно-сопряженной величины. Поскольку кристалл AgGaSe_2 принадлежит к группе симметрии $\bar{4}2m$, отличными от нуля компонентами тензора четвертого порядка χ_{ijkl} являются следующие [17]: $\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy}$, χ_{zzzz} , $\chi_{xxyy} = \chi_{yyxx}$, $\chi_{yzzz} = \chi_{zzzz}$, $\chi_{zzzz} = \chi_{zzzy}$, $\chi_{xyyx} = \chi_{yxxy}$, $\chi_{xyxy} = \chi_{yxyx}$, $\chi_{yzyz} = \chi_{zzzz}$, $\chi_{zyzy} = \chi_{zzzz}$ и $\chi_{zzzz} = \chi_{zyzy}$. В дальнейшем ограничимся случаем, когда ось Z направлена вдоль оптической оси C кристалла ($\mathbf{K} \parallel \mathbf{C}$), а плоскость поляризации поля \mathbf{E} параллельна оси X (что тождественно ориентации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Y}$). Используя представление $E_l(z) = |E(z)_\perp| \exp(i\Phi(z))$, соотношение (2) и переходя к интенсивности $I = (c\eta/8\pi) |E(z)_\perp|^2$, находим уравнение для изменения интенсивности

$$\frac{d}{dz} I(z) = -\alpha I(z) - \beta I^2(z), \quad (3)$$

где $\beta = (32\pi^2 \omega_0 / \eta^2 c^2) 3 \text{Im} \chi_{xxxx}(-\omega_0, \omega_0, \omega_0, -\omega_0)$, $\alpha = 2\omega_0 k / c$. Решение уравнения (3) дает хорошо известную зависимость пропускания импульса по энергии, которая для гауссовой формы пространственно-временного распределения интенсивности имеет вид [16]

$$T(I_0) = \left[2\alpha \exp(-\alpha d) (1 - R) / \beta I_0 \pi^{1/2} (1 - \exp(-\alpha d)) \right] \times \\ \times \int_0^\infty \ln \left[1 + \beta I_0 (1 - R) (1 - \exp(-\alpha d)) \exp(-x^2) / \alpha \right] dx, \quad (4)$$

где R — коэффициент отражения исследуемой пластины толщиной d , I_0 — пиковая интенсивность импульса.

Выражение (4) позволяет определить коэффициент ДФП β (а следовательно, и некоторые компоненты тензора нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$) путем численной подгонки (4) к результатам экспериментальной зависимости $T(I_0)$. При этом необходимо иметь в виду, что при выводе (4) не учитывается вклад поглощения свободных носителей, создаваемых за счет двухфотонного межзонного перехода, а также предполагается отсутствие глубоких донорно-акцепторных уровней, которые могут участвовать в процессе однофотонного перехода уровень-зона. Хотя формальный учет этих процессов не вызывает больших проблем (см., например, [18,19]), их численная оценка на данной стадии исследований не представляется возможной, поскольку для

AgGaSe₂ отсутствует детальная информация о таких параметрах, как поперечное сечение поглощения свободных носителей и глубоких уровней, их типе и концентрации и т.п. Как будет видно из анализа наведенного поглощения в AgGaSe₂, в результате сделанных упрощений при высоких интенсивностях накачки наблюдается отклонение экспериментальной зависимости $T(I_0)$ от соотношения (4). Мы также предполагаем отсутствие влияния процессов диффузии и рекомбинации свободных носителей, что, как правило, справедливо в большинстве случаев пикосекундного интервала времен.

Возбуждение образца производилось одиночным лазерным импульсом от генератора с пассивной синхронизацией мод, который на основной длине волны 1.08 μm (YAl₂O₃ : Nd³⁺) обеспечивал длительность импульса по полувывоте 40 ps. Пластина высокоомного AgGaSe₂ ($\rho > 3 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) толщиной 0.5 mm с полированными поверхностями была вырезана из заготовки, выращенной по методу Бриджмена. Оптическая ось C кристалла (направление [001]) была ориентирована нормально поверхности. Измерения линейных оптических свойств показали, что ниже края поглощения AgGaSe₂ ($E_g = 1.82 \text{ eV}$) на длине волны 1.08 μm показатель преломления и коэффициент поглощения равны соответственно $n = 2.7$ и $\alpha = 6 \text{ cm}^{-1}$. Большой коэффициент поглощения, по всей видимости, связан с наличием рассеивающих центров микронного размера, являющихся следствием пространственных вариаций коэффициента стехиометрии [20].

Исследования наведенного поглощения в AgGaSe₂ были выполнены в двух качественно различных экспериментах. Во-первых, измерялась зависимость пропускания пикосекундного импульса от его пиковой интенсивности $T(I_0)$. При этом плоскость поляризации светового импульса была параллельна оси X ([001]), определяя тем самым в качестве компоненты нелинейной восприимчивости компоненту χ_{xxx} . Во-вторых, исследовалась временная эволюция наведенного поглощения при фиксированной интенсивности накачки. С этой целью лазерный импульс был разделен на два импульса с переменной временной задержкой между ними, один из которых возбуждал наведенное поглощение, а второй зондировал пропускание образца. Угол между осями распространения импульсов составлял 9°. Измерения кинетики наведенного поглощения проводились при параллельной и перпендикулярной ориентации плоскостей поляризации возбуждающего и зондирующего импульсов.

Зависимость относительной величины пропускания $T(I_0)/T_0$ пластины AgGaSe₂ от пиковой интенсивности импульса в условиях, оговоренных выше, приведена на рис. 1. Там же представлены результаты численной подгонки по соотношению (4). Как видно, поглощение пикосекундного лазерного импульса в объеме AgGaSe₂ достаточно хорошо описывается выражением (4) при значении $\beta \simeq 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$. Вместе с тем при интенсивности накачки, большей $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, рост поглощения начинает превышать ожидаемую из (4) величину. Это отклонение, вероятно, связано с поглощением свободных носителей (электронов и дырок), образующихся при двухфотонном межзонном переходе. Используя соотношение $I_{\text{cr}} = 2\hbar\omega/\sigma_{\text{eh}}\tau_0(1-R)$, полученное в [16] для критической интенсивности I_{cr} , при которой достигается

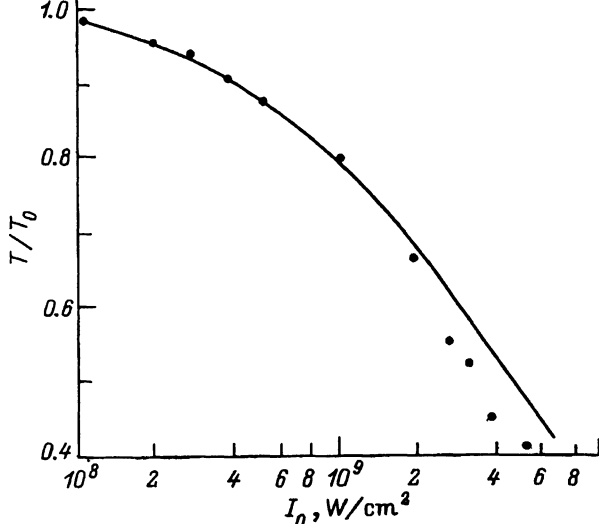


Рис. 1. Зависимость относительной величины пропускания T/T_0 AgGaSe_2 от пиковой интенсивности возбуждающего импульса I_0 .
 Сплошная линия — расчет по соотношению (4). И использованные величины: $T_0 = 0.462$, $\alpha = 6 \text{ cm}^{-1}$, $n = 2.7$, $R = 0.21$, $\beta = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$.

равенство поглощения свободных носителей чисто ДФП можно оценить поперечное сечение поглощения свободных носителей σ_{eh} для AgGaSe_2 $\sigma_{\text{eh}} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Отметим, что полученное нами значение $\beta \approx 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$ примерно в 20 раз превышает аналогичную величину, опубликованную в [21]. Причиной этого несоответствия, по всей видимости, является низкая точность методики эксперимента [21], в котором учитывалась лишь временная форма огибающей возбуждающего импульса, в то время как фотодатчики неизбежно осуществляют и пространственное интегрирование этого импульса [19]. Второй причиной может быть отсутствие в экспериментах [21] опорного канала для измерения пикового значения интенсивности I_0 , содержащего среду с известным нелинейным поглощением, как это описано, например, в [19] и используется в настоящей работе.

Обратимся далее к результатам эксперимента по исследованию кинетики наведенного поглощения в AgGaSe_2 , которые приведены на рис. 2 для двух случаев взаимной ориентации поляризации возбуждающего и зондирующего импульсов (параллельная и перпендикулярная) и двух соотношений их интенсивностей, но при постоянном уровне накачки образца. При взаимно ортогональной поляризации импульсов изменение пропускания во времени по переднему фронту имеет примерно гауссову форму, которая приблизительно соответствует свертке двух гауссовых импульсов длительностью τ_0 . Отличие от этой формы наблюдается на заднем фронте отклика, т.е. в области положительных задержек τ , где присутствует медленно релаксирующая компонента поглощения свободных носителей, которая уверенно регистрируется вплоть до задержек $5\tau_0$.

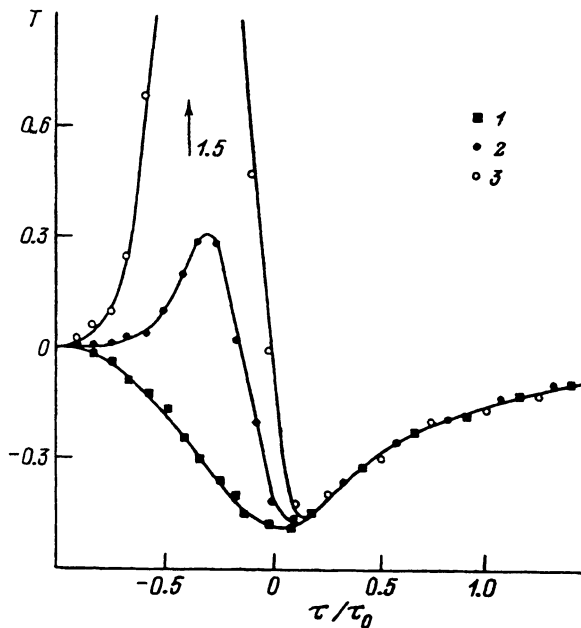


Рис. 2. Временная зависимость относительной избыточной величины пропускания $(T(\tau) - T_0)/T_0$ зондирующего импульса при перпендикулярной (1) и параллельной (2,3) ориентациях плоскостей поляризации импульсов.

Отношение интенсивностей импульсов составляет 1:24 (1,2) и 1:200 (3). Пик зависимости (3) достигает величины 1.5.

Совершенно иной вид нелинейного отклика пропускания $T(\tau)$ наблюдается при параллельной ориентации плоскостей поляризации импульсов. Здесь в зависимости от знака временной задержки τ происходит усиление ($-\tau$) либо поглощение ($+\tau$) зондирующего импульса в объеме среды. Усиление импульса возрастает с ростом отношения интенсивностей возбуждающего и зондирующего импульсов.

Наблюдаемое усиление импульса является результатом пространственного параметрического смешения, которое в общем случае может связывать четыре взаимодействующие волны на эффективной нелинейности третьего порядка по полю $\chi^{(3)} E_i E_j E_k$ (под эффективной нелинейностью понимается нелинейность, обусловленная миграцией возбуждения, т.е. изменением заселенностей уровней среды [22]). В условиях нашего эксперимента реализуется брэгговская дифракционная решетка в объеме полупроводника ($\vartheta = 9^\circ$), поэтому результаты рис. 2 относятся к случаю двухволнового смешения (по числу наблюдающихся волн) [11,22]. Теоретический анализ пространственного параметрического смешения [22] показывает, что при локальном характере нелинейности энергообмен между двумя импульсами возможен лишь при условии неравенства их интенсивностей и инерционности (нестационарности) механизма нелинейного отклика среды. Если же нелинейность имеет нелокальный характер, то энергообмен возникает в результате фазового рассогласования между возбуждающим световым полем и откликом поляризации среды, как это имеет место в

фотофрактивных кристаллах. Совместное проявление этих двух механизмов наблюдалось в CdS [23] и GaAs [24], в которых изменение диэлектрической проницаемости полупроводника вызывалось как плазмой фотовозбужденных носителей (локальный отклик), так и электрооптическим эффектом при пространственном перераспределении концентрации этих носителей на глубоких ионизованных уровнях (нелокальный отклик). Сравнивая вид зависимости $T(\tau)$, полученной для GaAs (см. рис. 9 в [24]), с результатами рис. 2 настоящей работы, можно видеть их большое сходство, особенно в том, что касается характерных особенностей $T(\tau)$, а именно наличие максимума усиления при задержке $\tau = -(0.4-0.5)\tau_0$ и максимума поглощения при $\tau \simeq +0$. В [18] выполнено численное моделирование нестационарного двухволнового энергообмена в GaAs, объясняющее вид зависимости на рис. 2 с привлечением трех основных механизмов нелинейности: электрооптического эффекта, ДФП и плазменно-индуцированного изменения показателя преломления.

Несмотря на отмеченное выше сходство полученных зависимостей $T(\tau)$, мы не можем непосредственно использовать результаты анализа работы [18] для объяснения энергообмена в AgGaSe_2 (рис. 2). Причиной этого является выбранная нами ориентация оси C кристалла вдоль биссектрисы угла между волновыми векторами двух взаимодействующих пучков, при которой электрооптический эффект пренебрежимо мал [25] и должен быть исключен из рассмотрения.

С нашей точки зрения, вполне удовлетворительное качественное объяснение зависимости $T(\tau)$ можно получить и без учета электрооптического эффекта, ограничившись рассмотрением наведенного поглощения и самодифракции на светоиндуцированной решетке свободных носителей (локальный отклик). В результате конкуренции этих процессов изменение пропускания зондирующего импульса оказывается пропорциональным алгебраической сумме [22,26] $T(\tau) = -A(\tau) + \Gamma(\tau)$, в которой

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\tau - t') \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(t - t') I_p(t) dt dt', \quad (5)$$

$$\Gamma(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_p(t'' + \tau) E_p^*(t'') \int_{-\infty}^{+\infty} E_p(t' + \tau) E_p^*(t') R(t'' - t') dt' dt'', \quad (6)$$

где $R(t)$ — отклик поглощения среды на возбуждающее световое поле. Как видно, первое слагаемое (5) представляет собой свертку отклика $R(t)$ с автокорреляционной функцией второго порядка (корреляция интенсивностей), в то время как второе слагаемое (6), фактически, определяется только автокорреляционной функцией первого порядка (корреляция амплитуд), т.е. когерентными свойствами светового импульса. Таким образом, для спектрально-ограниченного импульса гауссовой временной формы слагаемое (6) также должно иметь вид гауссовой зависимости $\Gamma(\tau) = a \exp(-\tau/\tau_0)^2$. В то же время функция корреляции

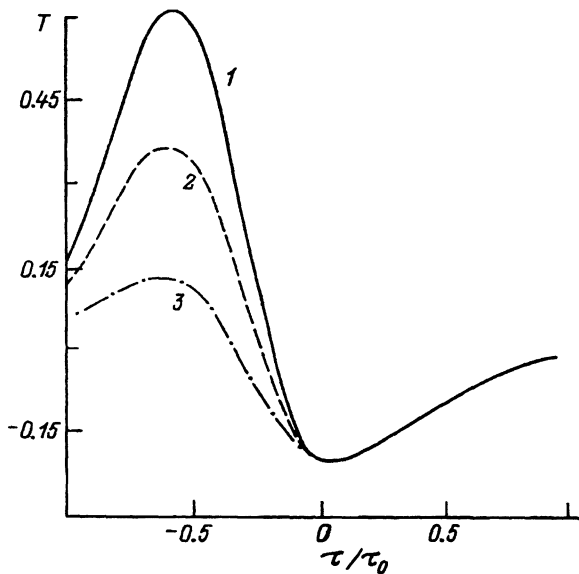


Рис. 3. Пример расчета соотношения (7) с использованием следующих значений параметров.

a и b соответственно равны: 1 — 5.5 и 5.7, 2 — 3.5 и 3.7, 3 — 1.5 и 1.7. Для 1-3: $S_1 = 1.4$ ($\tau < 0$), $S_2 = 1$ ($\tau \geq 0$).

интенсивностей $\gamma^{(2)}(\tau)$ и функция корреляции амплитуд $\gamma^{(1)}(\tau)$ связаны между собой соотношением $\gamma^{(2)}(\tau) = 1 + [\gamma^{(1)}(\tau)]^2$ [27]. Отсюда следует, что зависимость $A(\tau)$ должна иметь вид асимметричного импульса с более крутым передним фронтом, длительностью, меньшей τ_0 , и затянутым задним за счет рекомбинации свободных носителей. Окончательно изменение пропускания можно записать в виде

$$T(\tau) = a \exp(-\tau/\tau_0)^2 + b \exp(-s\tau/\tau_0), \quad (7)$$

где $s > 1$ ($\tau < 0$), $s \leq 1$ ($\tau > 0$), a, b — константы, определяющие эффективность процессов наведенного поглощения и рефракции и их характерный временной масштаб.

На рис. 3 представлен вид зависимости (7) для некоторых значений параметров a, b и s , который практически тождествен результатам эксперимента (рис. 2). Таким образом, предложенная выше качественная модель двухволнового энергообмена в AgGaSe_2 находит хорошее соответствие экспериментальным данным и может послужить основой для последующего количественного анализа процесса нелинейного взаимодействия. Отметим, что при выводе (7) не было сделано никаких ограничений, касающихся механизма наведенного поглощения. Существенным был лишь факт асимметрии импульса $A(\tau)$, обусловленный в основном различием корреляционных функций первого и второго порядков и наличием рекомбинации свободных носителей. Поэтому результат (7) является достаточно общим и должен быть справедлив как для двухфотонного, так и для однофотонного поглощения, рассмотренного, например, в Si [28].

Итак, в ходе исследований нелинейного поглощения пикосекундного лазерного импульса в объеме тройного полупроводника AgGaSe_2 получены значения коэффициента ДФП и поперечного сечения поглощения свободных носителей. Реализован процесс нестационарного двухволнового энергообмена при двухфотонном возбуждении полупроводника. На основе качественного анализа временной формы нестационарного энергообмена показано, что механизмом, ответственным за энергетическое преобразование взаимодействующих импульсов, является локальный отклик ДФП, поглощения фотовозбужденных носителей и самодифракции на интерференционной решетке этих носителей.

Авторы признательны Б.П.Захарчене за интерес и поддержку настоящей работы.

Список литературы

- [1] Mahn H., Frank G., Klinger W., Meyer A.K., Storger G. Z. Annorg. Allg. Chem. **271**, 12, 153 (1953).
- [2] Goodman C.H.L., Douglas R.W. Physica **20**, 8, 1107 (1954).
- [3] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М. (1968). 267 с.
- [4] Levine B.F. Phys. Rev. **B7**, 4, 2600 (1973).
- [5] Chemla D.S., Begley R.F., Byer R.L. IEEE J. Quant. Electr. **QE-10**, 7, 71 (1974).
- [6] Boyd G.D., Gundrud W.B., Buehler E. Appl. Phys. Lett. **18**, 6, 446 (1971).
- [7] Boyd G.D., Kasper H.M., McFee J.M., Storz F.G. IEEE J. Quant. Electr. **QE-8**, 12, 900 (1972).
- [8] Byer R.L., Kildal H., Feigelson R.S. Appl. Phys. Lett. **19**, 4, 237 (1971).
- [9] Kildal H., Mikkelsen J.C. Opt. Commun. **10**, 3, 306 (1974).
- [10] Byer R.L., Choy M.M., Herbst R.L., Chemla D.S., Feigelson R.S. Appl. Phys. Lett. **24**, 2, 65 (1974).
- [11] Jain R.K. Opt. Eng. **21**, 2, 199 (1982).
- [12] Бабушкин А.В., Воробьев Н.С. Прохоров А.М., Шелев М.Я. Квантовая электрон. **16**, 9, 2036 (1989).
- [13] Agnesi A., Del Corno A., Di Trapani P., Fogliani M., Reali G.C., Diels J.-C., Yeh C., Zhao X.M., Kubecek V. IEEE J. Quant. Electr. **28**, 3, 710 (1992).
- [14] Proc. of the Intern. Conf. on Optical Nonlinearity and Bistability of Semicond. Phys. Stat. Sol. (b) **150**, 2, 337 (1988).
- [15] Maker P.D., Ternune R.W. Phys. Rev. **137**, 3A, A801 (1965).
- [16] Bechtel J.H., Smith W.L. Phys. Rev. **B13**, 8, 3515 (1976).
- [17] Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллооптики. М. (1975), 680 с.
- [18] Valley G.C., Smirl A.L. IEEE J. Quant. Electr. **QW-24**, 2, 304 (1988).
- [19] Penzkofer A., Bugayev A. Opt. and Quant. Electr. **21**, 3, 283 (1989).
- [20] Route P.K., Feigelson R.S., Raymakers R.J. J. Cryst. Growth. **24/25**, 2, 390 (1974).
- [21] Miller A., Ash G.S. Opt. Commun. **33**, 3, 297 (1980).
- [22] Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Одулов С.Г., Соскин М.С. УФН **129**, 1, 113 (1979).
- [23] Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Салькова Е.М., Суховерхова Л.Г. Квантовая электрон. **7**, 6, 1191 (1980).
- [24] Smirl A.L., Valley G.C., Bohnert K.M., Boggess T.F. IEEE J. Quant. Electr. **QE-24**, 2, 289 (1988).
- [25] Мустель Е.Р., Парыгин В.Н. Методы модуляции и сканирования света. М. (1970). 296 с.
- [26] Ippen E.P., Shank C.V. Ultrashort Light Pulses / Ed. Shapiro S.L. Berlin (1977). 486 p.
- [27] Лоудон Р. Квантовая теория света. М. (1976). 488 с.
- [28] Eichler H.J., Glots M., Kummrov A., Richter K., Yang X. Phys. Rev. **A35**, 11, 4673 (1987).