

**ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ
С РАЗМЕРНЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ**

А. А. Бугаев, А. Л. Станкевич

Приводятся результаты исследования двухфотонного поглощения полупроводниковых CdS_xSe_{1-x} -стекол с размерами микрокристаллов от 6.8 до 3.2 нм. Показано, что величина двухфотонного поглощения микрокристаллов более чем на порядок превышает аналогичное значение для объемного полупроводника. С учетом большого уширения энергетически наименее перехода между квантовыми уровнями установлено соответствие результатов эксперимента теоретическим расчетам нелинейной восприимчивости систем с пространственным ограничением.

Пространственное ограничение носителей заряда в объеме полупроводниковых микрокристаллов, размер которых сопоставим с эффективной величиной боровского радиуса электрона или дырки, приводит к существенной модификации их оптических свойств. Согласно теоретическому анализу [1–3], в случае ограничения по всем трем измерениям (так называемое OD-ограничение) непрерывной спектр энергетических состояний в зоне проводимости и валентной зоне трансформируется в дискретный энергетический спектр, интервал энергий между уровнями которого зависит от размеров микрокристалла. Предполагается [4, 5], что концентрация силы осциллятора в области энергетически наименее перехода вызывает увеличение оптической нелинейности полупроводниковых OD-ограниченных систем. Прогресс технологии изготовления этих систем, реализуемых в виде микрокристаллов полупроводника, внедренных в стеклянную матрицу [6], либо в виде кластерных структур [7], стимулировал обширные исследования квантоворазмерных эффектов в нелинейной оптике OD-систем. Предметом этих исследований были насыщающееся поведение сигнала обращенного волнового фронта, спектральная зависимость реальной части нелинейной восприимчивости третьего порядка [8–10], а также влияние фонового уширения на сдвиг частоты спектрального провала в область больших энергий по отношению к длине волны возбуждающего импульса [11, 12]. Вместе с тем мнимая часть нелинейной восприимчивости, определяющая величину двухфотонного поглощения, также испытывает влияние OD-ограничения и в соответствии с теоретическими расчетами [5, 13] может значительно превышать аналогичную величину для объемного полупроводника. В настоящей работе приводятся результаты исследований коэффициента двухфотонного поглощения полупроводниковых CdS_xSe_{1-x} -стекол в зависимости от размера микрокристаллов, внедренных в стеклянную матрицу.

В экспериментах использовались образцы, приготовленные из расплава боросиликатного стекла, содержащего ионы Cd, S и Se. В зависимости от длительности (66–77 ч) и температуры (500–560 °C) тепловой обработки расплава полученные три образца стекол содержали микрокристаллы CdS_xSe_{1-x} , средний радиус которых R был определен из малоуглового рентгеновского рассеяния [14].

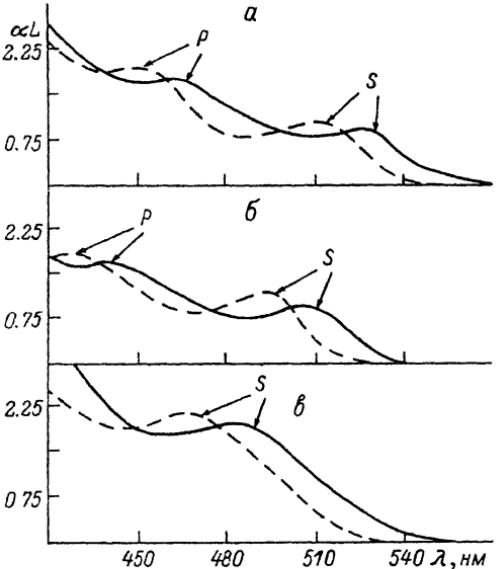


Рис. 1. Спектр поглощения αL полупроводниковых стекол с OD-размерным ограничением в зависимости от размера микрокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

$R, \text{ нм: } a - 3.4, b - 2.4, c - 1.6.$ Сплошная и штриховая линии отвечают комнатной и азотной температурам.

и составил 1.6, 2.4 и 3.4 нм соответственно. Легко видеть, что эти значения отвечают случаям слабого ($R > a_b$) и умеренного ($a_e > R > a_b$) пространственного OD-ограничения носителей (здесь $a_b = 30$, $a_e = 25.6$, $a_b = 4.45 \text{ \AA}$ — боровский радиус экситона, электрона и дырки соответственно). Предполагая, что функция распределения размера микрокристаллов определяется соотношением Лифшица—Слезова [15], мы нашли величину отклонения от среднего радиуса, которая составила 30% для всех трех образцов. Коэффициент стехиометрии x измерялся с помощью

химического анализа и был найден равным $x = 0.75 \pm 0.8$. Образцы имели форму клиновидных пластин (угол 30°), средняя толщина которых составляла 250 мкм. В связи с тем что образцы, использовавшиеся в настоящей работе, полностью тождественны описанным ранее [16], воспроизведем интерпретацию спектров поглощения, представленную в [16].

Спектры поглощения каждого образца приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, спектры образцов ясно демонстрируют характерные для эффекта OD-ограничения особенности [11], такие как осцилляции коэффициента поглощения и сдвиг края поглощения в коротковолновую область с уменьшением размера микрокристаллов. Структуру пиков в спектре поглощения можно объяснить исходя из того, что валентная зона состоит из трех подзон (A, B, C) с симметрией Γ_9 , (A), Γ_7 , (B), Γ_7 , (C), которые являются результатом спин-орбитального расщепления и возмущений кристаллического поля. Для случая $x = 0.75 \pm 0.8$ ширина запрещенной зоны и энергии расщепления равны 2.25, 0.03, 0.178 эВ соответственно [17]. В результате OD-ограничения ожидаемые разрешенные оптические переходы вблизи края поглощения могут быть идентифицированы следующим образом [18]: $1s - 1s$ (A), $1s - 1s$ (B), $1s - 1s$ (C), $1p - 1p$ (A) и т. д. Мы полагаем, что наблюдаемые пики поглощения (рис. 1) связаны с переходами $1s - 1s$ (A) и $1p - 1p$ (A). Аргументация этого предположения основана на следующих соображениях: во-первых, в соответствии с теоретическими представлениями [1–4] пики поглощения сдвигаются в коротковолновую область спектра с уменьшением размера микрокристаллов; во-вторых, величины энергий, при которых расположены пики поглощения, обозначенные S (2.42, 2.52, 2.64 эВ), находятся в хорошем соответствии со значениями энергии наименьшего $1s$ (A) уровня, полученными согласно теоретическому расчету для CdS микрокристаллов [19] (2.38, 2.49, 2.75 эВ соответственно). Отметим, однако, что в отношении интервала энергий между s и p пиками поглощения, нам не удалось найти столь же хорошего соответствия результатам цитируемой работы [19]. Вероятно, это связано с тем, что для получения простых аналитических соотношений в модели [19] (случай OD-ограничения двух частиц с зарядом электрона) не учитывалось кулоновское взаимодействие. Тем не менее мы полагаем, что пики поглощения, обозначенные P , связаны с $1p - 1p$ (A) переходом, поскольку измеренные в эксперименте интервалы энергии 320 мэВ ($R = 3.4 \text{ нм}$) и 355 мэВ ($R = 2.4 \text{ нм}$) значительно ближе к расчетным величинам 230 и

460 мэВ, чем остальные переходы. Следует добавить, что переходы $1s - 1s$ (B) и $1s - 1s$ (C) также могут воздействовать на вид спектра поглощения, однако их вклад в условиях нашего эксперимента представляется достаточно малым, поскольку они с трудом наблюдаются даже в специальных экспериментах, предназначенных для этих целей [17].

Измерение двухфотонного поглощения $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.75 \div 0.8$) полупроводниковых стекол было выполнено с помощью генератора пикосекундных импульсов, который в совокупности с усилителем, обеспечивал одиночный импульс длительностью 27 пс на длине волны 1080 нм при энергии 5—7 мДж. Для возбуждения образца использовалась вторая гармоника основной частоты (540 нм), удовлетворяющая неравенству $Eg/2 < \hbar\omega < E_g$, которое позволяет наблюдать двухфотонное поглощение. Поскольку микрокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в стеклянной матрице ориентированы случайным образом, предполагалось, что анизотропия двухфотонного поглощения пространственно усреднена. Измерения проводились при комнатной и азотной температурах по схеме эксперимента, аналогичной [20, 21]. Схема эксперимента включала в себя два идентичных канала, в которых одновременно осуществлялось измерение пропускания двух образцов. Один из них представлял собой исследуемый образец $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -стекол, а в качестве другого использовалась пластина CdS с известной величиной коэффициента двухфотонного поглощения $\beta = 5.5 \text{ см}/\text{ГВт}$ (для $\hbar\omega = 2.34 \text{ эВ}$ [22]). По величине пропускания CdS решалась обратная задача об отыскании пиковой интенсивности возбуждающего импульса I_0 , с помощью которой определялась величина I_0 на поверхности образца $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Изменение интенсивности I_0 достигалось с помощью набора нейтральных светофильтров и скрещенных призм Глана в комбинации с четвертьволновой пластиной. Регистрация энергии импульса производилась системой фотодатчиков, сопряженных с микро-ЭВМ «ДВК-3». Схема измерений обеспечивала контроль качества пикосекундного импульса по заданному диапазону флуктуаций величин пропускания и энергии (< 5%) в канале с образцом CdS.

Результаты измерений приведены на рис. 2, из которого видно, что пропускание импульса T по мере роста его пиковой интенсивности сначала быстро растет, затем достигает насыщения и начинает медленно убывать. При этом рост пропускания (просветление образца) наиболее выражен, если начальная величина $T_0 \leq 0.7$ (a — комнатная и азотная температуры, b — комнатная температура), в то время как падение T присутствует у всех полученных зависимостей рис. 2. Кроме того, видно, что максимальная величина пропускания в просветленном состоянии и положение максимума просветленного состояния примерно одни и те же и составляют ~ 0.8 и $\sim 8 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ соответственно.

Рост пропускания многократно регистрировался в экспериментах, посвященных как объемным полупроводникам $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [23], так и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ полупроводниковым стеклам с OD-ограничением [11, 12]. Не вызывает сомнения, что такое поведение T связано с хорошо известным эффектом уменьшения числа оптически связанных состояний, аналогом которого для полупроводников служит динамический эффект Бурштейна—Мосса. Более неожиданным является падение пропускания, наблюдаемое в диапазоне интенсивностей выше $10 \text{ ГВт}/\text{см}^2$. Необходимо подчеркнуть, что падение пропускания ($\Delta T < 0$) имеет обратимый характер, поскольку зависимости рис. 2 могут быть получены как при последовательном увеличении, так и при уменьшении интенсивности в представленном интервале значений. По этой причине оно не может быть связано с эффектом фотопотемнения образца [24]. Падение пропускания также нельзя объяснить с привлечением эффекта нелинейной рефракции (самофокусировка или дефокусировка) или уменьшения времени жизни возбужденного состояния,

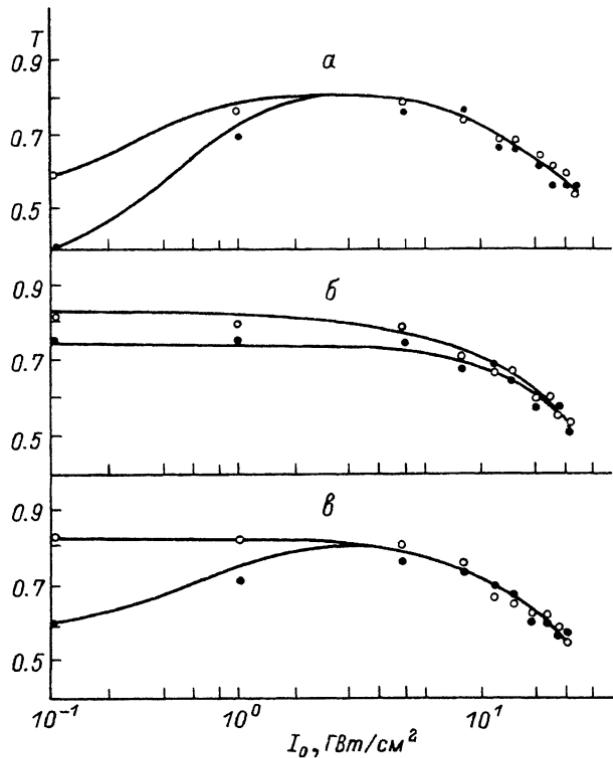


Рис. 2. Зависимость пропускания полупроводниковых стекол T от пиковой интенсивности I_0 возбуждающего импульса.

R , нм: $a - 3.4$, $b - 2.4$, $c - 1.6$. Светлые и темные кружки — данные эксперимента при азотной и комнатной температурах, сплошные линии — результат численной подгонки.

поскольку их действие сказывается лишь на амплитуде просветленного состояния и величине угла наклона участка с $\Delta T < 0$. Однако обеспечить падение пропускания эти эффекты не могут. Можно было бы предположить, что наблюдаемое падение пропускания связано с эффектом бистабильности при нарастающем поглощении [25]. Но и здесь объяснить переход от участка с ростом пропускания к участку с падением пропускания не представляется возможным.

Более естественным, на наш взгляд, является предположение о том, что падение пропускания обусловлено процессом двухфотонного поглощения. Иными словами, величина пропускания определяется двумя независимыми эффектами — насыщение оптического поглощения и двухфотонное поглощение. Применительно к CdS_xSe_{1-x} полупроводниковым стеклам с OD-размерным ограничением можно воспользоваться идеализированной схемой двух уровней, в которой длительность лазерного импульса τ_p превышает время поперечной релаксации T_2 , однако меньше времени продольной релаксации T_1 , т. е. $T_2 < \tau_p < T_1$. Справедливость этого неравенства подтверждается оценками величин $T_2 \sim 25$ фс и $T_1 \sim (0.5-1)$ нс, сделанными в [11, 12] для аналогичных полупроводниковых систем. Таким образом, полагается, что результат взаимодействия определяется однофотонным межзонным $1s - 1s$ (A)-переходом, приводящим к оптическому насыщению, и двухфотонным переходом на третий высоколежащий уровень, который создает горячие носители, не участвующие в насыщении $1s - 1s$ (A)-перехода.

Распространение интенсивности импульса $I = I(r, z, t)$ вдоль оси z объема среды в условиях, определенных выше, может быть записана в виде системы трех связанных уравнений

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\sigma_{12}(n_2 \frac{g_1}{g_2} - n_1)I - \beta I^2, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial n_2}{\partial t} = \sigma_{12}(n_2 \frac{g_1}{g_2} - n_1)\frac{I}{\hbar\omega} + \frac{n_2}{T_1}, \quad (2)$$

где β — коэффициент двухфотонного поглощения, σ_{12} — поперечное сечение перехода с первого уровня на второй, n_1 и n_2 — плотность состояний на нижнем и верхнем уровнях, g_1 и g_2 — кратность вырождения этих уровней, $\hbar\omega$ — энергия кванта излучения.

Следуя [26], введем разность заселеностей уровней $N = n_2(g_1/g_2) - n_1$ и опустим второй член в уравнении (2), который мал в силу неравенства $\tau_p < T_1$. Обозначая далее $A(r, z, t, \omega) = \sigma_{12}(\omega)N(r, z, t)$, получим вместо (1), (2) систему двух связанных уравнений

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -AI - \beta I^2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -BAI/\hbar\omega \quad (4)$$

с краевыми условиями

$$I(r, o, t) = I_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] (I - R),$$

$$A(r, z, -\infty, \omega) = \sigma_{12}(\omega) N(r, z, -\infty) = \alpha_0, \quad (5)$$

где $B = \sigma_{12}(1 + g_1/g_2)$, α_0 — невозмущенный коэффициент поглощения среды, R — коэффициент отражения, I_0 — пиковая интенсивность импульса.

Таким образом, имеются два независимых параметра B и β , с помощью которых можно осуществить численную подгонку решения (3) — (5) к результатам эксперимента рис. 2. Сделаем несколько предварительных замечаний о системе уравнений (3), (4). Во-первых, двухуровневая схема является крайней идеализацией, приводящей, в частности, к полному просветлению $1s - 1s$ (A)-перехода, и ее использование можно оправдать лишь тем, что в условиях нашего эксперимента пропускание в просветленном состоянии достаточно высокое ~ 0.8 . (О том, что в ряде случаев необходимо привлечение четырехуровневой схемы, см., например, [27]). Во-вторых, в системе (3), (4) принято, что каждый поглощенный квант энергии приводит к изменению заселенности уровней, т. е. не учитывается поглощение примесей, дефектов и т. п.

Результаты наилучшей численной подгонки решения (3), (4) приведены на рис. 2 сплошными линиями. Заметим, что по причинам, перечисленным выше, полного соответствия расчетов результатам эксперимента достигнуть не удалось. Тем не менее отсутствие данных по наведенному поглощению в CdS_xSe_{1-x} -стеклах с OD-ограничением позволяет рассматривать полученные результаты по крайней

Значения параметров $B \cdot 10^{17}$ (см 2) и β (см/ГВт), полученные с помощью численной подгонки (индексы R и N относятся к комнатной и азотной температурам, α (см $^{-1}$) — коэффициент линейного поглощения)

R , нм	α_R	α_N	B_R	B_N	β_R	β_N
3.4	35	17	3.8	3.8	0.8	0.8
2.4	6	1.2	0.095	0.095	1.0	1.0
1.6	17	1.2	1.9	0.095	1.0	1.0

мере в качестве первого приближения. Значения полученных величин B и β приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, изменение B не обнаруживает какой-либо закономерности при возрастании энергии $1s - 1s$ (A)-перехода, которая имеет место при уменьшении радиуса R микрокристаллов CdS_xSe_{1-x} . Можно лишь отметить слабую тенденцию вида $B(T_1) < B(T_2)$ ($T_1 < T_2$, где T — температура), которая, если учесть большое уширение линии $1s - 1s$ (A)-перехода, не противоречит ожидаемому изменению $\sigma_{12}(\omega)$ при увеличении отстройки от резонансной частоты. Было бы естественным ожидать аналогичного поведения B (или $\delta_{12}(\omega)$) и при уменьшении R , однако эксперименты рис. 2 его не показывают. Причиной этого, на наш взгляд, может быть то обстоятельство, что наши измерения относятся не к резонансной частоте, а к хвосту плотности состояний $1s - 1s$ (A)-перехода, появление которого может быть обусловлено совокупностью различных факторов. Ими могут быть оптофононное уширение (остающееся значительным даже при азотных температурах [11, 12]), уширение за счет связи между пьезофононным и деформационным потенциалами, а также подмешивание донорно-акцепторных уровней [16] и полидисперсия размеров микрокристаллов. Оставаясь неизменными (или слабо меняясь) для одного образца при изменении его температуры, эти факторы могут быть существенно модифицированы при переходе от одного R к другому из-за изменения длительности температурной обработки расплава. Большую ясность в эту проблему могли бы внести эксперименты по спектральной диагностике процесса просветления.

Вторым результатом измерений является коэффициент двухфотонного поглощения β , величина которого ~ 1 см/ГВт оказалась не зависящей ни от температуры, ни от размера микрокристаллов. Принимая во внимание, что мольная концентрация CdS_xSe_{1-x} в стекле примерно 1% [5, 25], а величина коэффициента β для объемного полупроводника CdS , равна 5.5 см/ВГт [22], можно видеть, что измеренное значение β , относящееся к собственно полупроводниковому микрокристаллу с OD-ограничением, более чем на порядок, превышает аналогичную величину для объемного материала.

Отметим, что увеличение коэффициента двухфотонного поглощения соответствует теоретическому предсказанию этого эффекта [5, 13] в отношении нелинейной восприимчивости третьего порядка $Im \chi^{(3)}$, который обусловлен OD-пространственным ограничением. Так, для режима умеренного OD-ограничения ($a_b < R < a_d$) (случай CdS) мнимая часть $\chi^{(3)}$ в области резонанса $\hbar\omega = E_{1s}$ может, согласно [13], достигать величины 10^5 см/ГВт при константе затухания $C = 10$ мэВ. В то же время амплитуда этого резонанса является сильно зависящей от величины C , которая характеризует уширение (в общем случае неоднородное) $1s - 1s$ (A)-перехода. При возрастании C от 10 до 20 мэВ амплитуда резонанса $Im \chi^{(3)}$ уменьшается более чем на порядок [13]. Естественно предположить, что при наличии большого уширения перехода, которое, очевидно, имеет место для

наших образцов (рис. 1), амплитуда будет подавлена на несколько порядков величины. Понятно, что в этом случае трудно ожидать изменения β при сканировании частоты возбуждающего излучения, аналогом чего в наших экспериментах можно считать изменение температуры образца. Вместе с тем теория [13] предсказывает кубичную зависимость $\text{Im } \chi^{(3)} \sim R^{-3}$, тогда как эксперимент рис. 2 ее не обнаруживает. Такой результат можно объяснить, вновь используя большую ширину $1s - 1s$ (A)-перехода, возрастание которой по мере уменьшения R (рис. 1) компенсирует ожидаемое увеличение $\text{Im } \chi^{(3)}$.

Итак, нами зарегистрировано увеличение более чем на порядок коэффициента двухфотонного поглощения микрокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, размеры которых обеспечивают эффект пространственного OD-ограничения носителей заряда. Полученные результаты (отсутствие температурной зависимости и зависимости от размера микрокристаллов в диапазоне 6.8—3.2 нм) находятся в качественном соответствии с теоретическими расчетами нелинейной восприимчивости OD-ограниченных систем в предположении значительной константы затухания $1s - 1s$ (A)-перехода. Количественный анализ двухфотонного поглощения требует дальнейшего совершенствования технологии, направленной на выращивание монодисперсной фракции микрокристаллов полупроводника в объеме стеклянной матрицы.

Авторы выражают свою признательность Б. П. Захарчене за интерес и поддержку настоящей работы.

Список литературы

- [1] Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. // ФТП. 1982. № 7. С. 1209—1214.
- [2] Rosetti R., Nakahara S., Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 1086—1093.
- [3] Rosetti R., Hull R., Gibson J. M., Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 1. P. 552—559.
- [4] Schmitt-Rink S., Miller D. A. B., Chelma D. S. // Phys. Rev. 1987. V. 35. N 7. P. 8113—8120.
- [5] Hanamura E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 3. P. 1273—1281.
- [6] Екимов А. И., Онущенко А. А. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 6. С. 363—366.
- [7] Chestnoy N., Harris T. D., Hull A., Brus L. E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 15. P. 3393—3406.
- [8] Roussignol P., Ricard D., Flytzanis C. // Appl. Phys. A. 1987. V. 44. N 1. P. 285—292.
- [9] Roussignol P., Ricard D., Lukasik J., Flytzanis C. // J. Opt. Soc. Am. B. 1987. V. 4. N 1. P. 5—12.
- [10] Yao S., Karaguleff C., Gabel A., Fortenberry R., Seaton C., Stegeman G. I. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. N 9. P. 801—804.
- [11] Roussignol P., Ricard D., Flytzanis C., Neuroth N. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 3. P. 312—316.
- [12] Peyghambarian N., Fluegel B., Hulin D., Migus A., Joffre M., Antonetti A., Koch S., Lindberg M. // IEEE J. Quant. Electr. 1989. V. QE-25. N 12. P. 2516—2529.
- [13] Banyai L., Hu Y. Z., Lindberg M., Koch S. W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 12. P. 8142—8153.
- [14] Guiner A., Théorie et Technique de la Radio cristallographie. Dunod. Paris. 1956. 386 p.
- [15] Лицшиц Л. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2. С. 479—485.
- [16] Bugayev A., Kalt H., Kuhl J., Rinker M. // Appl. Phys. A. 1991. V. 53. N 1. P. 75—80.
- [17] Pedrotti F. L., Reynolds D. C. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 5. P. 1584—1588.
- [18] Brus L. E. // IEEE J. Quant. Electr. 1986. V. QE-22. N 9. P. 1909—1914.
- [19] Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 9. P. 4403—4409.
- [20] Penzkofer A., Bugayev A. // Opt. and Quant. Electr. 1989. V. 21. N 4. P. 253—267.
- [21] Бугаев А. А., Дунаева Т. Ю., Лукошкин В. А. // ФТП. 1989. Т. 31. № 12. С. 9—14.
- [22] van Stryland E. W., Vanherzeele H., Woodall M. A., Soileau M. J., Smirl A. L., Guha E., Boggess T. F. // Opt. Engineering. 1985. V. 24. N 4. P. 613—623.
- [23] Swoboda H. E., Majumder F. A., Renner R., Weber C. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 150. N 2. P. 749—759.
- [24] Horan P., Blau W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1990. V. 7. N 3. P. 304—308.
- [25] Miller D. A. B., Gossard A. C., Wiegmann W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1984. V. 1. N 3. P. 477—480.
- [26] Hall D. W., Haas R. A., Krupke W. A., Weber M. J. // IEEE J. Quant. Electr. 1983. V. QE-19. N 11. P. 1704—1717.
- [27] Tomita M., Matsumoto T., Matsuoka M. // Springer Series in Chemical Physics. V. 48: Ultrafast Phenomena VI / Ed. T. Yajima. Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988. P. 340—342.