

УДК 621.315.592

ГЛУБОКИЕ ЛОКАЛЬНЫЕ УРОВНИ КАК ВИРТУАЛЬНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССА ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnO И ZnSe

Р. Балтрамеюнас, В. Гаевюшин, Г. Рачюкайтис, В. Кубертавичюс

Экспериментально обнаружен и теоретически подтвержден эффект возрастания когерентных нелинейных потерь по всему спектру межзонного двухфотонного поглощения (ДФП) за счет нерезонансного участия глубоких локальных уровней примесей и дефектов как дополнительных виртуальных промежуточных состояний. Теоретические расчеты межзонного ДФП через состояния глубоких центров (ГЦ) с учетом неопределенности импульса в локальном промежуточном состоянии показали роль пространственной интерференции виртуальных вкладов ГЦ на сохранение импульса в процессе ДФП через ГЦ. Расчеты подтвердили интерпретацию аномального возрастания когерентных нелинейных потерь в кристаллах с большим содержанием ГЦ, а эксперименты показали на возможность технологического управления ими. Обсуждается место этих явлений среди хорошо изученных процессов когерентного собственного ДФП через зонные состояния и некогерентного двухступенчатого поглощения через ГЦ.

Собственное межзонное двухфотонное поглощение (СДФП) является фундаментальным процессом и протекает с участием лишь зонных состояний кристалла в качестве как начального и конечного, так и промежуточных виртуальных состояний акта ДФП [1, 2]. В реальных кристаллах появляется возможность дополнительного канала межзонного ДФП с участием глубоких уровней дефектов или примесей в запрещенной зоне как дополнительных виртуальных промежуточных состояний. Влияние такого «примесного ДФП» (ПДФП) на формирование спектров нелинейного поглощения практически не изучено и является целью данной работы.

Приводятся экспериментальные и теоретические результаты, доказывающие существенную роль нерезонансного ПДФП в двухфотонной спектроскопии ZnO и ZnSe. Обнаружена зависимость дополнительных нелинейных потерь от введения глубоких центров (ГЦ) как легирования, так и термообработкой, изменяющей дефектный состав кристаллов.

До сих пор было получено лишь косвенное подтверждение возможности наблюдения ПДФП. Это проявлялось в возрастании нелинейных потерь для ДФП на фиксированной лазерной частоте с увеличением концентрации ГЦ в CdS: Cu [3] и ZnSe: Cu [4]. В [5] также однолучевым методом был получен аномальный спектр нелинейных потерь в GaAs, объясняемый резонансным ПДФП, однако не учитывая изменений заселенности ГЦ. Наконец, в [6] на фоне спектра СДФП наблюдались резонансы возрастания нелинейных потерь, также интерпретируемые как проявления резонансного ПДФП через ГЦ. Теории ПДФП посвящены работы [5, 7-9], однако полная картина явления осталась не раскрытой. Критический анализ работ [7, 8] проводится в [9], а в [10] дан краткий обзор вышеупомянутых работ, а также касающихся двухступенчатых переходов через ГЦ. Остались невыясненными как экспериментально, так и теоретически особенности спектральных проявлений ПДФП в нерезонансных условиях и роль в этих явлениях специфики сильной пространственной локализации состояний глубоких центров.

Наряду с ПДФП реальным кристаллам практически всегда присущи проявления двухступенчатого поглощения (ДСП) через ГЦ как реальные промежуточные состояния, которые определяются оптической модуляцией заселенности ГЦ. Процессы ДСП хорошо изучены [10-13] и используются для метрологии состояний ГЦ в полупроводниках [13-15].

1. Теория и расчеты

Глубокие уровни точечных дефектов в полупроводниках характеризуются высокой степенью пространственной локализации λ_A волновых функций, возрастающей с ростом энергии связи E_A (см. (2)). Исходя из принципа неопределенности состояния ГЦ как бы «размазаны» в k -пространстве зоны Бриллюэна, согласно свойствам их r -пространственной локализации. В отличие от делокализованных зонных состояний для связанного носителя с огibaющей волновой функцией типа «волнового пакета» квазиимпульс теряет свойства квантового числа. Это и определяет специфику оптических свойств ГЦ, полностью раскрывающуюся лишь в нелинейных процессах. Например, при ПДФП локальная природа виртуальных промежуточных состояний исключает возможность применения традиционных правил отбора по импульсу, а также проявляется в фазовых пространственно-интерференционных эффектах.

Для описания нейтрального локального центра используется традиционное однозонное приближение δ -потенциала [9, 16], генерирующего лишь одно, основное состояние в запрещенной зоне. Зоны изотропно-параболические, центрированные в Γ -точке, описываемые блоховскими волновыми функциями с дипольно-разрешенным межзонным переходом. В двухзонном приближении теории возмущений второго порядка вероятность $W_A^{(2)}$ ПДФП квантов $\hbar\omega$ и $\hbar\omega_L$ зондирующего и модулирующего лазерного пучков света интенсивности I и I_L принимает вид

$$W_A^{(2)} = \frac{2\hbar e^4 I I_L^2}{\pi V \sqrt{\epsilon_L} (cm_0\omega_L m_v)^2} \int \int dk_v dk_c \frac{\delta \{F_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar(\omega + \omega_L)\}}{(\lambda_A^2 + k_v^2)^2 (\lambda_A^2 + k_c^2)^2} \times \\ \times \left[\frac{(e \mathbf{P}_{cv})(e_L \mathbf{k}_v)}{(E_A + \Delta_v - \hbar\omega_L) + i\Gamma} \Phi_A + \frac{(e_L \mathbf{P}_{cv})(e \mathbf{k}_v)}{(E_A + \Delta_v - \hbar\omega) + i\Gamma} \Phi'_A \right]^2 \quad (1)$$

Здесь E_A^v — глубина залегания ГЦ, P_{cv} — межзонный матричный элемент, e и e_L — орты поляризации квантов. Введены параметры: локализации акцепторных состояний [16] и глубины оптической генерации Δ_v (Δ_c) дырок (электронов) в соответствующую зону, эффективной массы m_v (m_c)

$$\lambda_A \equiv (2m_v E_A^v)^{1/2} / \hbar, \quad \Delta_{v,c} \equiv \hbar^2 k_{v,c}^2 / 2m_{v,c} \quad (2)$$

Для возможности рассмотрения ПДФП в резонансных условиях в (1) для исключения особых точек введена конечная ширина уровней ГЦ посредством комплексных знаменателей, мнимой частью которых является параметр «затухания» Γ . Суммирование по координатам r_N ансамбля промежуточных локальных состояний входит в фазовые множители матричных элементов Φ_A , которые при доминировании одной последовательности поглощения квантов и учитывая возможность протекания отдельных этапов акта ПДФП на разных ГЦ можно выразить в виде

$$\Phi_A^2(k_v, k_c; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^N \exp \{i(\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c) \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j)\}. \quad (3)$$

Экспериментально измеряемый параметр — коэффициент ПДФП $\beta_A(\omega)$ — определяется пространственно-усредненной макроскопической вероятностью ПДФП $\langle W_A^{(2)} \rangle_\infty$, согласно выражению

$$\beta_A(\omega) \equiv \Delta \alpha_A^{(2)}(\omega) / I_L = \langle W_A^{(2)} \rangle_\infty \hbar \omega / I I_L, \quad (4)$$

где $\Delta \alpha_A^{(2)}$ — наведенное поглощение зондирующего света с $\hbar\omega$.

Для макроскопически однородного кристалла, так и экспериментальных условий процедура статистического усреднения по координатам ансамбля N -локальных центров не слишком большой концентрации $N_A^{-1/2} \gg \lambda_A^{-1}$, проводимая по объему V кристалла [17], принимает вид

$$\langle W_A^{(2)} \rangle = V^{-N} \int \int W_A^{(2)}(\mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \propto \langle \Phi_A^2 \rangle, \quad (5)$$

действуя лишь на квадрат фазового множителя (3). В двойной сумме (3), выделяя слагаемые с $m=j$ и «спаривая» оставшиеся члены переходом к физическим переменным $\mathbf{R} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$ и $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_j)/2$, получим

$$\langle \Phi_A^2 \rangle = N + N(N-1)V^{-1} \int \exp(i(\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c)\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (6)$$

Асимптотика $V \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$, сохраняя конечной концентрацию ГЦ $N_A \equiv N/V$ и обеспечивая переход к макроскопическому объекту [17], преобразует (6) в

$$\langle W_A^{(2)} \rangle_\infty \propto \lim_{N, V \rightarrow \infty} \{V^{-1} \langle \Phi_A^2 \rangle\} = N_A + N_A^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c). \quad (7)$$

В результате, как и в [9], коэффициент ПДФП β_A распадается на две физически отличающиеся компоненты с разной зависимостью от N_A

$$\beta_A = \beta_* + \beta_k = B_*^{(m=j)} N_A + B_k^{(m \neq j)} N_A^2. \quad (8)$$

Первый член определяется поглощением обоих квантов акта ПДФП через состояние того же центра ($m=j$), независимо от остальных, поэтому пропорционален их концентрации N_A и не зависит от вида распределения ГЦ в решетке. Применение правил отбора по импульсу в этом случае невозможно из-за его неопределенности в локальном состоянии. Согласно (1), (4) и (7), получаем выражение для β_* -компоненты ПДФП*

$$\beta_*(\omega) = C_* N_A \frac{(E/E_0)^4 |\mathbf{P}_{cv}|^2 m_c^{3/2} \Delta^3 Q_\omega}{m_v^{3/2} \sqrt{\epsilon \epsilon_L} \hbar \omega (\hbar \omega_L)^2 E_A^5}, \quad (9)$$

Q_ω — интеграл по импульсам k_v, k_c начального и конечного состояний,

$$Q_\omega = \int_0^1 \frac{(1-t^2)^{3/2} t^2}{(1+at^2)^2 [1+b(1-t^2)]^2} \left\{ [(c+bt^2)^2 + \Gamma_A^2]^{-1} + [(c_L+bt^2)^2 + \Gamma_A^2]^{-1} + \frac{2[(c+bt^2)(c_L+bt^2) + \Gamma_A^2]}{[(c+bt^2)^2 + \Gamma_A^2][(c_L+bt^2)^2 + \Gamma_A^2]} \right\} dt, \quad (10)$$

с параметром интегрирования

$$t = (\Delta_v/\Delta)^{1/2} = \sqrt{\mu/m_v} \{k_v/(k_v + k_c)\}, \quad (1-t^2) = \Delta_c/\Delta, \quad (11)$$

где Δ — общая энергия заброса носителей в зоны, определяемая сохранением энергии: $\Delta \equiv \Delta_v + \Delta_c = \hbar\omega + \hbar\omega_L - E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны) и введены обозначения

$$\left. \begin{aligned} \mu^{-1} &= m_v^{-1} + m_c^{-1}, \quad \Gamma_A \equiv \Gamma/E_A, \quad a \equiv m_c \Delta / (m_v E_A), \quad b \equiv \Delta / E_A, \\ c &\equiv (E_g - E_A - \hbar\omega)/E_A, \quad c_L \equiv (E_g - E_A - \hbar\omega_L)/E_A. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

На рис. 1 приведены схемы процессов двухквантового поглощения — собственного (а) и с участием состояний ГЦ в запрещенной зоне (б—г). Описываемый выражением (9) процесс ПДФП* можно представить моделью виртуальных оптических переходов рис. 1, в, охватывающих, согласно (10) и (11), зонные состояния для каждого из этапов ПДФП* на глубину вплоть до Δ . На первый взгляд ПДФП протекает как бы с рас-

сеянием импульса на центре. Однако интегрирование в (10) симметрично относительно центра зоны Бриллюэна, вокруг которого центрирован и «волновой пакет» состояний ГЦ, поэтому в результате отсутствует какой-либо обмен импульсом между носителями и ГЦ. Важно отметить, что ПДФП* является нерезонансным аналогом двухступенчатого поглощения (рис. 1, з).

Второй член β_k в (8) соответствует когерентному процессу ПДФП_k, в каждом акте которого участвует весь ансамбль центров, а сохранение импульса обеспечивается фазовой интерференцией вкладов ГЦ (δ -функция в (7)). Возможность протекания отдельных этапов акта ПДФП_k на

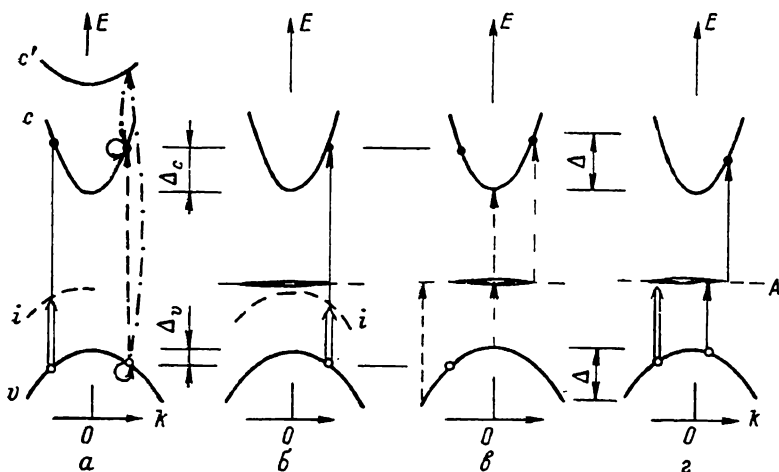


Рис. 1. Схема межзонных двухквантовых переходов с участием глубоких локальных центров (ГЦ) как промежуточных состояний.

а — собственное ДФП через зонные виртуальные состояния i и в виде виртуальных меж- и внутризонных переходов; б — когерентный механизм ПДФП_k через состояния всего ансамбля ГЦ («с сохранением импульса») в нерезонансных условиях $\hbar\omega_L < E_A$; в — механизм ПДФП*: оба этапа протекают через один и тот же ГЦ и подчиняются неопределенности импульса в состоянии ГЦ, $\hbar\omega_L < E_A$; г — некогерентное двухступенчатое поглощение при резонансном возбуждении $\hbar\omega_L > E_A$ с изменением заселенности ГЦ. Двойные стрелки — фиксированный лазерный квант $\hbar\omega_L$; сплошные — зондирующий квант $\hbar\omega$; прерывистые — виртуальные переходы.

разных ГЦ ($m \neq j$) определяет квадратичную зависимость β_k от их концентрации. Введением в (1) δ -функции, согласно (7) и (4), получаем

$$\beta_k(\omega) = C_k N_A^2 \frac{(E/E_0)^4 R_p |P_{cv}|^2 \mu^{5/2} E_A \Delta^{3/2}}{m_v^5 \sqrt{\varepsilon \varepsilon_L} \hbar\omega (\hbar\omega_L)^2 (E_A + \frac{\mu}{m_p} \Delta)^4} \times \\ \times \{ (W^2 + \Gamma^2)^{-1} + (W_L^2 + \Gamma^2)^{-1} + 2(WW_L + \Gamma^2) / [(W^2 + \Gamma^2)(W_L^2 + \Gamma^2)] \}, \quad (13)$$

где $W \equiv E_A - (\mu/m_v) \Delta - \hbar\omega$, $W_L \equiv E_A - (\mu/m_v) \Delta - \hbar\omega_L$. В (9) и (13) m_p и μ — в единицах m_0 , а константы C_* и C_k равны

$$C_k = 2^{11} \pi^3 e^4 \hbar^6 / (9c^2 m_0^3), \quad C_* = 2^6 \pi e^4 \hbar^3 / (9c^2 m_0^3). \quad (14)$$

Введением фактора R_p учитывается влияние состояний экситонного континуума на формирование спектров ПДФП. Необходимость этого показана экспериментально в [18] для СДФП в полупроводниках A_2B_6 даже при комнатных температурах. Для экситонных p -состояний, формирующих спектры разрешенно-запрещенного СДФП [1, 2, 19], а значит, и ПДФП, рассматриваемого в том же приближении, зоммерфельдовский фактор R_p

$$R_p = \pi \eta (1 + \eta^2) \exp(\pi \eta) \operatorname{sh}^{-1}(\pi \eta), \quad \eta \equiv (E_B/\Delta)^{1/2}, \quad (15)$$

где E_B — энергия связи экситонов. Для согласования с экспериментом по абсолютным величинам в (9) (13) введен множитель E/E_0 , отражающий

отличия локальной напряженности светового поля E вблизи ГЦ от среднекристаллической. Обычно E/E_0 выбирают в пределах $2 \div 50$ [16, 20] при сопоставлениях с теорией примесного поглощения. При рассмотрении донорных состояний следует поменять местами индексы: $A \rightarrow D$ и $v \rightarrow c$. Выражения (9) и (13) в однолучевом приближении $\hbar\omega = \hbar\omega_L$ и при $\Gamma=0$, $R_p=1$ ($E_B=0$), $E/E_0=1$ согласуются с результатами [9] после исправления опечаток.¹ В [7, 8] ПДФП — процессы «без сохранения импульса» вообще игнорировались, а в [5] терялись в ходе расчетов.

Процесс когерентного ПДФП_к, описываемый (13), можно представить введением «фотонных» виртуальных состояний i (рис. 1, б), формируемых из состояний всего ансамбля ГЦ в момент электрон-фотонного взаимодействия, энергетическое положение которых отбирается требованиями сохранения энергии и импульса. Этим ПДФП_к имеет существенное сходство с СДФП, протекающим исключительно через зонные состояния и представляемого (рис. 1, а) либо введением виртуальных промежуточных состояний i , либо адекватными им виртуальными переходами (справа). Итак, процессы ПДФП (рис. 1, б и в) являются как бы связующими по своей физической сущности между когерентным СДФП через зонные состояния [1, 2] (рис. 1, а) и некогерентным ДСП через ГЦ [12-15] (рис. 1, г).

Отметим, что в отличие от ПДФП* и ДСП проявления ПДФП_к зависят от вида пространственного распределения локальных центров в решетке за счет неаддитивности вкладов отдельных ГЦ, участвующих в каждом акте как единый ансамбль. При этом нормированную функцию распределения ГЦ следует ввести в процедуру усреднения (5). Такой аспект пространственной интерференции неоднородно-распределенных виртуальных локальных состояний еще не изучен, хотя и является общим для когерентных многофотонных процессов. Характер распределения ГЦ соответственно трансформирует правила отбора по импульсу, определяющие явление фазового синхронизма. Поэтому контролируемое периодически неоднородное легирование может привести к существенному повышению эффективности нелинейно-оптических процессов не только за счет введения дополнительных квазирезонансных промежуточных состояний, но и удовлетворением условий фазового синхронизма.

Численные расчеты на ЭВМ спектров ПДФП, согласно (8)–(15), представлены на рис. 2 для разных значений глубины залегания акцепторного уровня E_A с использованием параметров ZnO. Как видим, спектральные проявления ПДФП чувствительны к величине расстройки от условий промежуточного двухфотонного резонанса (ПДР), определяемых согласно (9),

$$\hbar\omega_r = E_A - \frac{\mu}{m_v} (\hbar\omega + \hbar\omega_L - E_g), \quad (16)$$

а приведенные кривые иллюстрируют характер изменения спектров при прохождении через ПДР. Так, на рис. 2, а кривая 1 для компоненты ПДФП_к с ростом $\hbar\omega$ лишь приближается к ПДР, а на рис. 2, б соответствует прохождению через ПДР. В резонансных условиях резко возрастает вклад ПДФП «без сохранения импульса» (кривые 2), а его спектр при этом принимает специфическую для ДСП пороговую форму с длинноволновым краем при $\hbar\omega = E_g - E_A$ [12-15]. Отметим, что в условиях ПДР следует учитывать изменения заселенности ГЦ, а это приведет к феноменологии двухступенчатых некогерентных процессов [11].

Спектры рис. 2, в и г соответствуют нерезонансным условиям ПДФП при $\hbar\omega_L < E_A$, когда двухступенчатые процессы не могут иметь места. Это соответствует обсуждаемым ниже экспериментальным результатам. При этом эффективность ПДФП резко падает, а спектры с ростом расстройки $\hbar\omega_L$ от E_A все более характеризуются монотонным ростом от $\hbar\omega$,

¹ В [9] следует произвести следующие исправления в формулах: в (1) для $\psi_d(r)$ ввести множитель (r^{-1}) ; в (2) — множитель (m_0^{-4}) ; во второй формуле (3) — множитель \hbar ; в нижней формуле (4) — множители $(m_0^{-4}\omega^{-2})$; в первой формуле (5) — множитель $(2\hbar^{-5})$; вторую формулу (5) умножить на $2/3$; в (6) — множитель (m_0^{-4}) . Подобное имеет место и в [8].

что является типичным и для СДФП [2]. Поэтому нерезонансное ПДФП может проявляться в возрастании когерентных потерь без резких изменений их спектров, что и показано ниже экспериментально.

Согласно приведенным расчетам, компонента ПДФП* «без сохранения» импульса, «потерянная» в ряде работ [5, 7, 8], чаще всего именно и преобладает, что указывает на необходимость детального учета специфики сильно локализованных состояний ГЦ.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследования проводились на автоматизированном ЭВМ двухфотонном спектрометре типа [21], основанном на стандартной двухлучевой методике индуцированного поглощения, с применением неодимового лазера

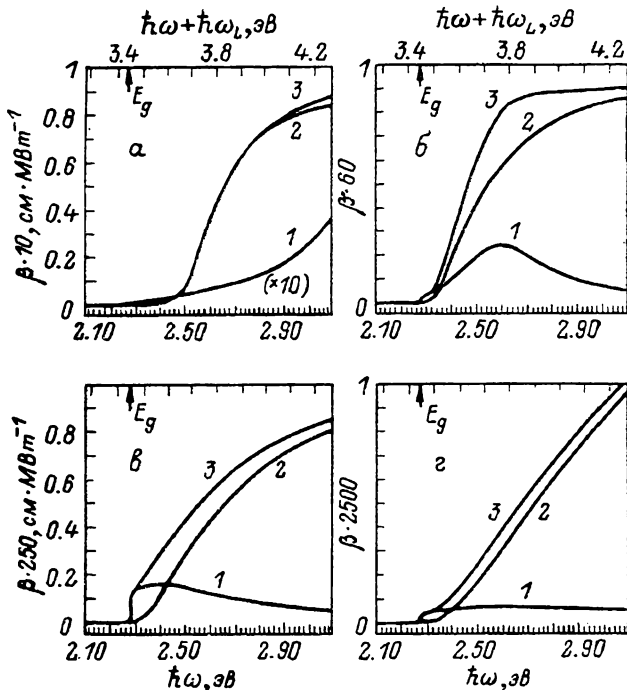


Рис. 2. Спектры ПДФП через глубокие акцепторы в ZnO, рассчитанные, согласно (9)–(14), при $\hbar\omega_L=1.17$ эВ и разной глубине залегания Гц, $E_A=E_{vA}$, эВ: а — 0.9, б — 1.1, в — 1.2, г — 1.4.

1 — спектры компоненты ПДФП* «с сохранением импульса», согласно (13); 2 — ПДФП* «без сохранения импульса» (9); 3 — суммарный спектр ПДФП. а–г представлены в единой шкале, указаны множители для значений β .

($\hbar\omega_L=1.17$ эВ, $I_L=30$ МВт/см² и $\Delta t_L=50$ нс) и импульсной ксеноновой лампы сплошного спектра в качестве модулирующего и зондирующего источников света соответственно. Исследовались гексагональные монокристаллы ZnO, выращенные парофазным методом из особо очищенных исходных материалов [22]. Исходные образцы диффузионно легировались литием, образующим глубокие акцепторы Li_{Zn} , либо подвергались термообработке, увеличивающей содержание собственных глубоких дефектов [23]. Монокристаллы ZnSe технологически независимы, выращенные из расплава и специально нелегированные.

Исследования большого числа образцов ZnSe показали, что на отдельных кристаллах наведенное поглощение существенно превышает (до 2–3 раз) характерные для СДФП величины, сохраняя при этом типичные свойства когерентного ДФП [2]: безынерционность, т. е. отсутствие кинетики наведенного сигнала, линейная зависимость от интенсивности модулирующего лазерного излучения, характерные поляризационные зависимости. В ZnO такого свойства аномальное возрастание ДФП встреча-

лось чаще и именно на образцах с большим содержанием ГЦ, контролируемым методом лазерной модуляции ДСП через ГЦ [14, 15].

На рис. 3 и 4 точками ($C1$ и $K1$) представлены экспериментальные спектры, типичные для СДФП в ZnO и $ZnSe$ (образцы $C1$ и $K1$). Они сопоставляются с теоретическими (кривые 1) в двухзонном приближении СДФП [1] с учетом p -экситонного континуума, которое удовлетворительно описывает СДФП в широкозонных кристаллах A_2B_6 [2] и используется в вышеприведенных расчетах ПДФП. На этих же рисунках приведены и «аномальные» спектры, выделяющиеся большей эффективностью когерентных потерь, для образцов $ZnSe$ ($B9$) и ZnO Li ($C7$). Они также

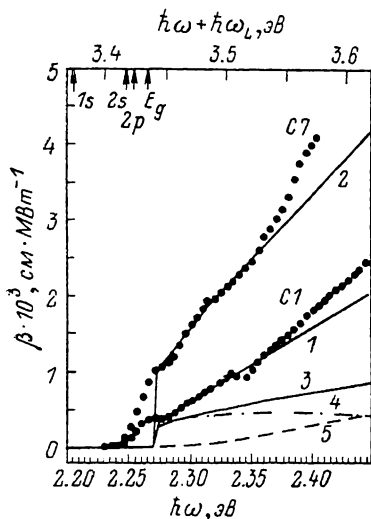


Рис. 3. Экспериментальные ($C1$ и $C7$) и теоретические (кривые 1—5) спектры межзонного ДФП для чистых кристаллов ZnO ($C1$) и легированных $ZnO : Li$ ($C7$), полученные при 80 К и $\hbar\omega_L = 1.17$ эВ.

1 — собственное ДФП в двухзонной модели [1, 2]; 2 — суммарный спектр СДФП и ПДФП в том же приближении; 3 — суммарный вклад ПДФП_к (кривая 4) и ПДФП* (кривая 5). На верхней оси указаны энергии состояний A -экситонов при 80 К. Расчеты ПДФП — через акцепторы с $E_A = 1.2$ эВ.

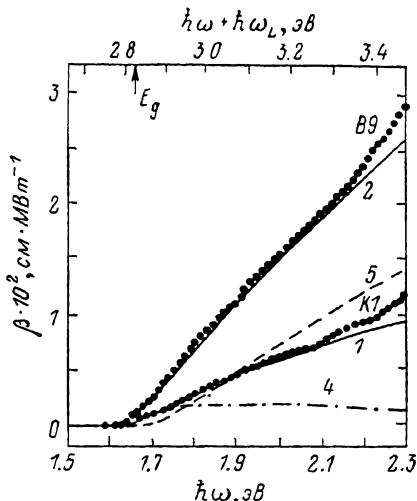


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных ($K1$ и $B9$) и теоретических (1—5) спектров ДФП, полученных для кристаллов $ZnSe$ ($K1$ и $B9$) при 80 К и $\hbar\omega_L = 1.17$ эВ.

Обозначения расчетных кривых аналогичны рис. 3.

сопоставляются с теоретическими (кривые 2), но уже с учетом дополнительно к СДФП и процессов нерезонансного ПДФП_к (кривые 4) и ПДФП* (кривые 5).²

Для ZnO (рис. 3) сопоставление проводится вблизи края СДФП, так как при больших энергиях квантов ($\Delta > 60$ мэВ [23]) существенно влияние переходов из отщепленных валентных подзон, не включенных в расчеты. Расхождение на самом длинноволновом краю спектров определяется вкладом в ДФП дискретных $2p$ -состояний экситонов (стрелки на рис. 3), которое не имеет в данном случае принципиального значения. Для $ZnSe$ наблюдалось согласие в более широком спектральном интервале, так как

² В расчетах использовались следующие параметры кристаллов и ГЦ: для ZnO [23, 21] — $E_A = 1.2$ эВ, $N_A = 10^{19}$ см⁻³, $E/E_0 = 10$, $E_g = 3.445$ эВ, $m_c = 0.15m_0$, $m_v = 0.6m_0$, $E_B = 40$ мэВ, $\hbar\omega_L = 1.17$ эВ, $\sqrt{\epsilon\epsilon_L} = 4$, $|P_{cv}|^2/m_0 = 4.7$ эВ, $\Gamma = 30$ мэВ, для $ZnSe$ [24] — $E_A = 1.25$ эВ, $E_g = 2.83$ эВ, $m_c = 0.17m_0$, $E_B = 21$ мэВ, $|P_{cv}|^2/m_0 = 4$ эВ, остальные те же, что для ZnO . Интерференционные эффекты между СДФП и ПДФП не учитывались из-за существенного различия степени расстройки от промежуточного резонанса для этих конкурирующих процессов. Согласно приведенным данным по $ZnO : Li$, энергия связи нейтральных акцепторов Li_{Zn} в ZnO равна $E_A \approx 1.2$ эВ, что согласуется с последними данными [23].

в ZnSe спин-орбитальное расщепление велико ($\Delta_{co} \approx 0.43$ эВ) и эти подзоны могут проявляться лишь при $\hbar\omega \geq E_g + \Delta_{co} - \hbar\omega_L = 2.1$ эВ, что и видно на рис. 4.

Таким образом, именно присутствие в кристаллах определенных ГЦ ответственно за аномальные спектры ДФП, которые вполне объясняются влиянием нерезонансного ПДФП через ГЦ с $E_A > \hbar\omega_L$, как дополнительные виртуальные промежуточные состояния межзонного ДФП.

Для согласования абсолютных величин рис. 3 и 4 пришлось использовать в расчетах высокие значения N_A . Это указывает, во-первых, на слабую конкурентную способность ПДФП по отношению к СДФП, что объясняет факт из эпизодического обнаружения лишь на отдельных дефектных или специально легированных образцах. Во-вторых, ясно, что для наблюдения или применения этих явлений необходимо наличие достаточной концентрации ГЦ с E_A (E_D), близкой к условиям ПДР (16). Надо отметить, что для полупроводников, и особенно A_2B_6 , неизбежно наличие целого набора глубоких дефектов различной природы [23], совокупность которых заменялась в расчетах некими «эффективными ГЦ», что оправдывает высокие значения N_A . Использование более сложных многозонных моделей ГЦ [5, 16] и учет реальной зонной структуры кристалла [20], возможно, позволили бы снизить расчетные значения N_A , но явно лишь путем крайнего усложнения расчетов.

Резюмируя, следует отметить, что процессы межзонного ДФП через глубокие локальные уровни, выступающие в роли дополнительных промежуточных состояний, способны существенно влиять на когерентные нелинейные потери и формирование их спектров в полупроводниках. Важную роль при этом играют свойства неопределенности импульса сильно локализованных состояний ГЦ и эффекты пространственной фазовой интерференции вкладов локальных виртуальных состояний, что приводит, в частности, к возможности когерентного протекания ПДФП через ГЦ с сохранением импульса. Роль ГЦ как квазирезонансных промежуточных состояний актуальна для целого ряда многоквантовых явлений, как генерация гармоник, параметрическая генерация, комбинационное рассеяние и др. Это предоставляет возможность технологического управления, например, спецлегированием, когерентными нелинейными свойствами.

Считаем своим долгом выразить признательность Е. В. Маркову и В. В. Смирнову за предоставленные образцы ZnO высокого качества.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бредихин В. И., Галанин М. Д., Генкин В. Н. УФН, 1973, т. 110, № 1, с. 3—43.
- [2] Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю., Вищакас Ю., Гаеврюшин В., Кубертавичюс В., Рачюкайтис Г. Изв. АН СССР, сер. физич., 1982, т. 46, № 8, с. 1442—1451.
- [3] Балтрамеюнас Р., Гаеврюшин В., Вайткус Ю. ФТТ, 1976, т. 18, № 4, с. 1150—1153.
- [4] Борщ В. В., Мозоль П. Е., Пацкун И. И., Фекешгази И. В. ФТП, 1982, т. 16, № 2, с. 339—341.
- [5] Грасюк А. З., Зубарев И. Г., Миронов А. Б., Полуэктов И. А. ФТП, 1977, т. 10, № 2, с. 262—270.
- [6] Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю., Гаеврюшин В. ФТТ, 1976, т. 18, № 10, с. 2954—57.
- [7] Пономаренко В. И. Квант. электр. (Киев), 1966, № 2, с. 13—33.
- [8] Продан В. Д., Рознерица Я. А. ФТП, 1975, т. 9, № 1, с. 148—151.
- [9] Арешев И. П. ФТП, 1977, т. 11, № 5, с. 962—964.
- [10] Лисица М. П., Мозоль П. Е., Скубенко Н. А., Фекешгази И. В. Квант. электр. (Киев), 1984, № 27, с. 54—64.
- [11] Дворников Д. П., Ивченко Е. Л., Першин В. В., Ярошецкий И. Д. ФТП, 1976, т. 10, № 12, с. 2316—2320.
- [12] Балтрамеюнас Р. А., Вайткус Ю. Ю., Гаеврюшин В. И. Изв. АН СССР, сер. физич., 1978, т. 42, № 12, с. 2539—2546.
- [13] Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю., Гаеврюшин В. ЖЭТФ, 1984, т. 87, № 1, с. 74—83.
- [14] Балтрамеюнас Р., Баубина Р., Вайткус Ю., Гаеврюшин В., Рачюкайтис Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 2, с. 371—378.
- [15] Балтрамеюнас Р., Гаеврюшин В., Казлаускас А., Кубертавичюс В., Рачюкайтис Г. В кн.: Лазеры и оптическая нелинейность. Вильнюс: Изд-во Института физики АН ЛитССР, 1987, с. 144—154.

- [16] *Перель В. И., Ясевич И. Н.* ЖЭТФ, 1982, т. 82, № 1, с. 237—245.
- [17] *Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 475 и 661.
- [18] *Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Вайткус Ю., Куокилис Э.* ФТТ, 1978, т. 20, № 3, с. 768—774; Лйт. физич. сб., 1978, т. 18, № 3, с. 365—371.
- [19] *Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Кубертавичюс В., Рацюкайтис Г.* Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, № 1, с. 3—5; ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3596—3605.
- [20] *Колчанова Н. М., Логинова И. Д., Ясевич И. Н.* ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1650—1659.
- [21] *Гаврюшин В., Наркявичюс В., Балтрамеюнас Р.* ПТЭ, 1978, № 1, с. 186—188.
- [22] *Марков Е. В., Смирнов В. В., Хрятов В. Т.* Тез. докл. V Всес. совещ. по физике полупроводников A_2B_8 . Вильнюс, 1983, т. 3, с. 131.
- [23] *Кузьмина И. П., Никитенко В. А.* Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
- [24] *Lawaetz P.* Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, N 10, p. 3460—3467.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Капсукаса
Вильнюс

Поступило в Редакцию
13 июля 1987 г.
В окончательной редакции
5 ноября 1987 г.