

# Спектральные, энергетические и временные характеристики двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции монокристалла ZnSe в голубой области спектра

© А.М. Агальцов, В.С. Горелик, И.А. Рахматуллаев

Физический институт им.П.Н.Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Получена 17 февраля 1996 г. Принята к печати 13 мая 1997 г.)

Получены спектры двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДВФ) монокристалла ZnSe в голубой области спектра. Исследованы зависимости ДВФ от интенсивности лазерного излучения. Установлено, что энергетические ДВФ носят нелинейный характер. Измерен интегральный коэффициент преобразования лазерного излучения в ДВФ, составляющий  $\sim 10^{-6}$ . Изучены спектры ДВФ ZnSe от времени задержки.

Исследованию фотолюминесценции кристаллов ZnSe в голубой области спектра посвящено довольно большое количество работ [1–3]. В частности, в работе [2], были получены спектры люминесценции в кристаллах ZnSe при возбуждении третьей гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате Nd<sup>3+</sup> ( $\lambda = 353.3$  нм), работающего в моноимпульсном режиме или в режиме небольшой частоты следования импульсов генерации.

В последнее время была разработана [4,5] новая методика наблюдения спектров флуоресценции в кристаллах, основанная на двухфотонном возбуждении электронных состояний кристалла при импульсно-периодической лазерной накачке. Спектр флуоресцентного излучения при этом регистрировался в квазинепрерывном режиме от сравнительно большого объема образца вследствие прозрачности кристалла для возбуждающего лазерного излучения. В данной работе была поставлена задача получения спектров флуоресценции при двухфотонном возбуждении (ДВФ) в монокристалле ZnSe при импульсно-периодической лазерной накачке, а также исследования их зависимостей от интенсивности возбуждающего излучения и времени задержки в системе регистрации.

Измерения проводились на образцах монокристаллов ZnSe кубической модификации с ориентацией поверхности (111). Для возбуждения спектров ДВФ в нашей работе использовалась желтая линия генерации ( $\lambda = 578.2$  нм) лазера на парах меди. Средняя мощность лазерной генерации составляла 2 Вт, длительность лазерных импульсов 20 нс и частота их следования 8 кГц. Перед исследуемым объектом устанавливался светофильтр ФС-17 для удаления линий разряда газовой среды лазера.

Регистрация спектров ДВФ осуществлялась по схеме "на отражение", детально описанной ранее в работах [4,5]. Перед щелью монохроматора МДР-2 устанавливался фильтр ВГ-12 для подавления попадания возбуждающего излучения. спектральная разрешающая способность составляла 0.1 нм; разрешающая способность по времени регистрации — 10 нс. Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены спектры ДВФ монокристалла ZnSe полученные при различных мощностях излучения

лазера на парах меди. В работе [2] было показано, что при 77 К ZnSe имеет сложный спектр основной полосы (2.789 эВ): она расщепляется на три компоненты с максимумами соответственно при 2.793 ( $E_x$ ), 2.775 ( $I_1$ ) и 2.745 эВ ( $I^{LO}$ ). Кроме основной полосы, в низкоэнергетической области исследуемого спектра наблюдается серия пиков 2.705 ( $A$ ), 2.676 ( $A^{LO}$ ), 2.645 ( $A^{2LO}$ ) и 2.611 эВ ( $A^{3LO}$ ). В этой же работе было показано, что при 300 К в исследованных кристаллах ZnSe наблюдается полоса с двумя максимумами в области 2.690 и 2.610 эВ. В нашем случае (рис. 1), наблюдаемый спектр представлял собой широкую асимметричную полосу в области 460–490 нм. Кривая 1 соответствует начальной мощности ( $P = 0.8 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). При повышении интенсивности лазерного излучения (кривые 2, 3) наблю-

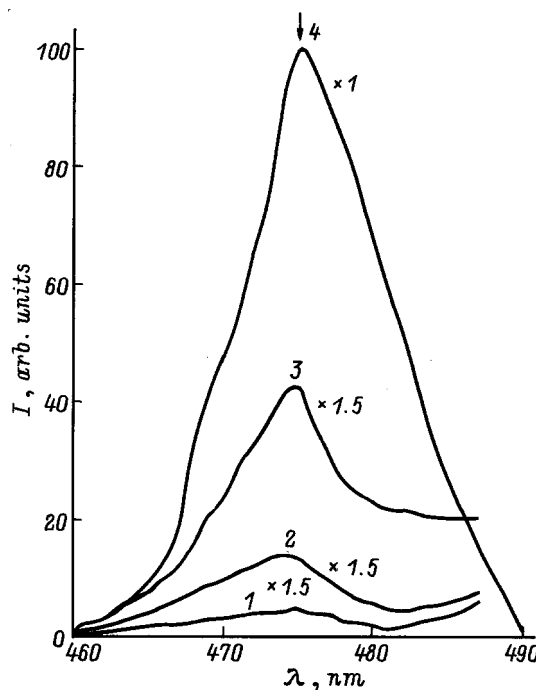
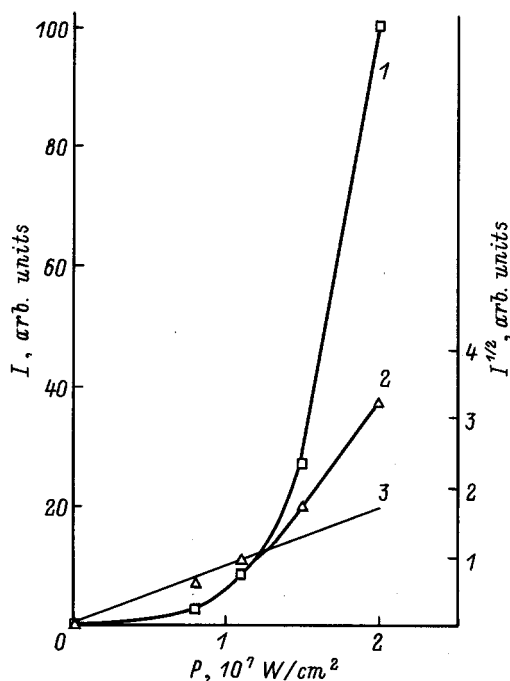


Рис. 1. Спектры ДВФ монокристалла ZnSe, полученные при различных мощностях накачки. Плотности мощности 10<sup>7</sup> Вт/см<sup>2</sup>: 1 — 0.8, 2 — 1.1, 3 — 1.5, 4 — 2.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности ДВФ  $I$  (1) и  $I^{1/2}$  (2) от мощности накачки  $P$  и теоретическая зависимость, соответствующая квадратичному закону (3). Кривые соответствуют длине волны  $\lambda = 475 \text{ нм}$ .

далось увеличение интенсивности ДВФ; кроме того, при этом происходила "деформация" контура с возрастанием относительной интенсивности коротковолнового крыла; положение максимума на кривых (1 ÷ 4) соответствует 475 нм.

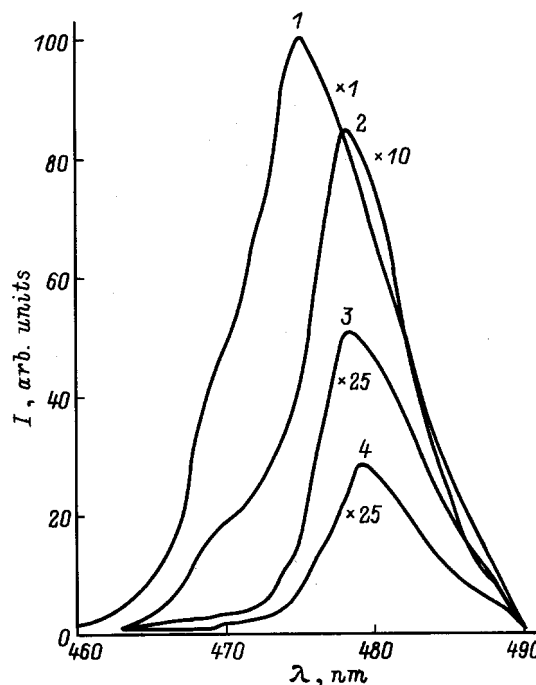
На рис. 2 мы приводим характер зависимости интенсивности ДВФ от мощности возбуждающего излучения. Приведенная зависимость соответствует длине волны  $\lambda = 475 \text{ нм}$  (рис. 1, стрелка). Как видно из этого рисунка, при сравнительно небольших мощностях возбуждающего излучения зависимость  $I(P)$  имеет квадратичный характер. При увеличении  $P$  ( $P > 1.1 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ) эта зависимость характеризуется явным отклонением от квадратичной. Такой эффект можно объяснить переходом при больших мощностях накачки от спонтанной флуоресценции к стимулированной, т.е. к суперфлуоресценции. На основе проведенных измерений было установлено, что коэффициент преобразования для пиковой интенсивности возбуждающего излучения в ДВФ для 475 нм составляет  $\sim 10^{-8}$ ; коэффициент преобразования для интегральной интенсивности возбуждающего излучения в ДВФ при этом равняется  $\sim 10^{-6}$ .

На рис. 3 приведены спектры ДВФ ZnSe, полученные при различных временах задержки по отношению к возбуждающему импульсу генерации. Кривая 1 получена при нулевой задержке и плотности мощности  $P = 2.0 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ . При задержке  $t = 35 \text{ нс}$  (кривая 1) интенсивность сигнала ДВФ резко падает. При этом положение максимума полосы ДВФ ( $\lambda = 475 \text{ нм}$ ) смеща-

ется на 3 нм в длинноволновую сторону и соответствует 478 нм. При задержках 80 и 100 нс сигнал ДВФ еще больше уменьшается; при этом максимум в спектре смещается к 480 нм. Наблюдаемый в последнем случае спектр оказывается аналогичным спектру люминесценции, полученному при малой интенсивности (рис. 1), имеет сходство со спектром резонансной фотолюминесценции [6].

Наблюдаемые отличия спектра ДВФ ZnSe от исследованных ранее спектров резонансной фотолюминесценции (рис. 1) можно интерпретировать следующим образом. Энергия свободных экситонов в селениде цинка составляет:  $E_x = 2.812 \text{ эВ}$  и  $A = 2.690 \text{ эВ}$  (рис. 1), что соответствует длинам волн:  $\lambda = 440.9$  и  $460.9 \text{ нм}$ . В таких спектрах (рис. 1) проявляются пики, обусловленные процессами распада экситонов на фотон и один или несколько продольных оптических фононов. Как видно из рис. 1 (см. положение стрелки), максимум интенсивности в спектре ДВФ соответствует трехфононному повторению ( $A^{3LO}$ ). Отсутствие в спектрах ДВФ более коротковолновых компонент можно объяснить их поглощением в объеме образца, в то время как для резонансной фотолюминесценции, происходящей в тонком приповерхностном слое кристалла, такое поглощение оказывается несущественным.

Деформацию контура ДВФ, состоящую в возрастании интенсивности коротковолновой области, при увеличении интенсивности возбуждающего излучения можно объяснить постепенным переходом от режима спонтанной флуоресценции к вынужденной (суперфлуоресцен-



**Рис. 3.** Спектры ДВФ монокристалла ZnSe, полученные при различных временах задержки, нс: 1 — 0, 2 — 35, 3 — 80, 4 — 100.

ции). Подтверждением такого вывода служит наблюдаемая зависимость интенсивности ДВФ от плотности возбуждающего излучения. Из рис. 2 видно, что при  $P = 1.5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> такая зависимость характеризуется показателем, большим двух. Это свидетельствует о переходе в режим суперфлуоресценции, так как в режиме спонтанной ДВФ эта зависимость является квадратичной, т.е.  $I_{\text{TREF}} \sim P^2$ .

Обнаруженные изменения в форме спектров ДВФ при различных временах задержки (рис. 3) также могут быть истолкованы как проявление суперфлуоресценции при большой плотности мощности накачки. В случае нулевой задержки (кривая 1) спектр ДВФ сдвинут в коротковолновую область, так как вынужденное излучение происходит практически синхронно с импульсом накачки. При сдвиге строб-импульса спектр флуоресценции приобретает спонтанный характер, что выражается в деформации контура спектра, резком уменьшении интенсивности и изменении положения максимума полосы ДВФ.

Таким образом, на основе методики импульсно-периодического двухфотонного возбуждения получены спектры ДВФ монокристалла ZnSe в голубой области спектра и проведено исследование их зависимости от мощности накачки и времени задержки. Установлено, что энергетические зависимости ДВФ носят нелинейный характер. Наблюдаемые изменения в спектрах ДВФ при больших мощностях накачки объяснены проявлением вынужденной флуоресценции.

Полученные данные о спектрах ДВФ монокристалла ZnSe могут быть использованы для разработки методов анализа характеристик люминофоров, содержащих селенид цинка. При этом представляется возможным исследовать не только химически чистые материалы, но и материалы неоднородных соединений, а также структуры с примесями и дефектами.

Эффект стимулированной ДВФ, обнаруженный в данной работе для кристаллов ZnSe при комнатной температуре, открывает возможности для создания новых лазерных излучателей с перестраиваемой длиной волны в голубой области спектра. Для реализации таких излучателей необходимы дополнительные исследования с применением оптических резонаторов.

## Список литературы

- [1] В.С. Горелик, К.Н. Кекелидзе, К.А. Прохоров. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 11, 5 (1990).
- [2] Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич, К.Д. Сушкевич. ФТП, **14**, 31 (1980).
- [3] Koh Era, D.W. Langer. J. Lumins, **1–2**, 514 (1970).
- [4] А.М. Агальцов, В.С. Горелик, Т.Ф. Файзуллов. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 2, 15 (1982).
- [5] V.S. Gorelik, A.M. Agaltzov, L.I. Zlobina. J. Molec. Structur. **266**, 121 (1992).
- [6] *Физика соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).

Редактор В.В. Чалдышев

## Spectral, energetic and time characteristics of two-photon excited fluorescence of ZnSe crystal at the blue region of spectra

A.M. Agaltzov, V.S. Gorelik, I.A. Rakhmatullaev

P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia

**Abstract** The spectra of two-photon excited fluorescence (TPEF) in ZnSe crystal at the blue region have been obtained. The dependencies of TPEF on the laser intensity have been investigated. Nonlinear behaviour of such dependencies was established. The share of transformation of laser light to fluorescence emission was about  $\sim 10^{-6}$ . Time evolution of TPEF spectra in ZnSe have been studied.