# Резонансное двухфотонное поглощение в $CdP_2$ тетрагональной модификации

© И.И. Пацкун, И.И. Тычина, И.А. Колесник

Украинский государственный педагогический университет,
252030 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 29 февраля 1998 г.)

Проведены кинетические, спектральные, интенсивностные, угловые и поляризационные исследования резонансного двухфотонного поглощения (РДФП) в $\beta$-$CdP_2$. Обнаружено РДФП при суммарной энергии двух квантов 2.60 eV. Показано, что РДФП осуществляется через реальный промежуточный уровень $d_3$, расположенный в запрещенной зоне на глубине $E_c - 0.86$ eV. Определены время поперечной релаксации электронов при РДФП, сечение поглощения квантов лазерного излучения на переходах $d_3 \to C$, равновесная заселенность $d_3$-центров легированного образца $n$-типа и константа РДФП, которые составляют $4.3 \cdot 10^{-14}$ s, $1.25 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$, 0.95 и 0.028 cm / MW соответственно.

Резонансное двухфотонное поглощение (РДФП) — одно из наиболее интересных и наименее изученных оптических явлений в полупроводниках, в том числе и в малоисследованном, но перспективном в нелинейной оптике $\beta$-$CdP_2$. Поэтому целью настоящей работы является изучение РДФП с помощью высокоинформативных современных методов амплитудной лазерно-модуляционной спектроскопии [1].

В используемой нами разновидности спектроскопии информация извлекается из изменений интенсивности пробной (зондирующей) волны с частотой $\omega_2$ при возбуждении среды волной накачки с частотой $\omega_1$. В качестве волны накачки использовалось излучение неодимового лазера с модулированной добротностью с полушириной гигантского импульса $\tau_1 = 15$ ns, а в качестве пробной волны — мощная импульсная ксеноновая лампа с длительностью высвечивания $\tau_2 = 150\,\mu$s. Возбуждение среды волной накачки приводит к изменению интенсивности пробной волны $\Delta I(\omega_2)$. Этому изменению соответствует изменение коэффициента поглощения пробной волны [1]

$$\Delta K(\omega_2) = \frac{1}{d} \ln \left[ 1/(1 - \Delta I(\omega_2)/I^{(0)}(\omega_2)) \right], \quad (1)$$

где $\Delta I(\omega_2) = I^{(0)}(\omega_2) - I^{(t)}(\omega_2)$, $I^{(0)}(\omega_2)$ и $I^{(t)}(\omega_2)$ — интенсивности прошедшей образец пробной волны до $(t = 0)$ и после начала высвечивания лазера $(t > 0)$, $d$ — толщина образца.

Измерения проводились при комнатной температуре на нелегированных и легированных Bi образцах. Монокристаллы $\beta$-$CdP_2$ получены из паровой фазы в двухзонной печи. Легирование проводилось в процессе роста путем добавления легирующей примеси в исходные компоненты, которые брались в стехиометрическом соотношении. Тип проводимости образцов определялся по знаку холловской ЭДС. Образцы, легированные 1 wt.% Bi, были $n$-типа, а нелегированные — $p$-типа проводимости. Образцы изготовлялись в виде кубиков размером $4 \times 4 \times 4$ mm с ориентацией их граней вдоль направления основных векторов элементарной ячейки кристалла. Лазерный луч с волновым вектором $\mathbf{q}_1$ и зондирующий луч с волновым вектором $\mathbf{q}_2$ распространялись в кристалле в одном направлении.

$\Delta K(\omega_2)$ состоит из некогерентной и когерентной частей. Некогерентная часть обусловлена амплитудной модуляцией примесного однофотонного поглощения пробной волны $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$, а когерентная часть равна коэффициенту двухфотонного поглощения $K^{(2)}(\omega_2)$: $\Delta K(\omega_2) = K(\omega_2) - K_0(\omega_2) = (K^{(1)}(\omega_2) + K^{(2)}(\omega_2)) - (K_0^{(1)}(\omega_2) + K_0^{(2)}(\omega_2)) = \Delta K^{(1)}(\omega_2) + K^{(2)}(\omega_2)$, так как до воздействия лазерного излучения $(t = 0)$ ДФП отсутствует $(K_0^{(2)}(\omega_2) = 0)$. $K^{(2)}(\omega_2)$ может состоять из коэффициентов собственного двухфотонного поглощения (СДФП) и РДФП. В теории СДФП в качестве промежуточных состояний рассматриваются виртуальные, а в теории РДФП — реальные состояния, через которые также могут происходить однофотонные двухступенчатые переходы. Следовательно, определение вклада в $\Delta K(\omega_2)$ РДФП является еще более трудной задачей, чем определение вклада СДФП [2]. Однако проведенные в работе [1] исследования с использованием кинетических, спектральных, интенсивностных, угловых и поляризационных зависимостей $\Delta K(\omega_2)$ дали возможность обнаружить в $ZnP_2$ РДФП. Поэтому в настоящей работе нами был проведен комплекс таких же исследований для $CdP_2$. В результате была обнаружена спектральная полоса РДФП с максимумом при энергии квантов пробной волны $\hbar\omega_2 = 1.43$ eV.

На рис. 1, *a* изображена кинетика $\Delta I(\omega_2)/I^{(0)}(\omega_2)$ при энергии квантов пробной волны $\hbar\omega_2 = 1.52$ eV в нелегированном (*1*) и легированном Bi (*2*) образцах. Спектры $\Delta K(\omega_2)$, соответствующие значениям максимумов кинетики *1* и минимумов кинетики *2*, которые достигались через 10–15 ns после начала высвечивания лазера, приведены на рис. 1, *b*. Каждая точка получена путем усреднения многих десятков измерений. Спектры *1*, *1'* сняты на нелегированных, а *2*, *2'* — на легированных Bi образцах при углах между единичными векторами $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ равных 0 (*1*, *2*) и 90° (*1'*, *2'*). Направления $\mathbf{e}_1$

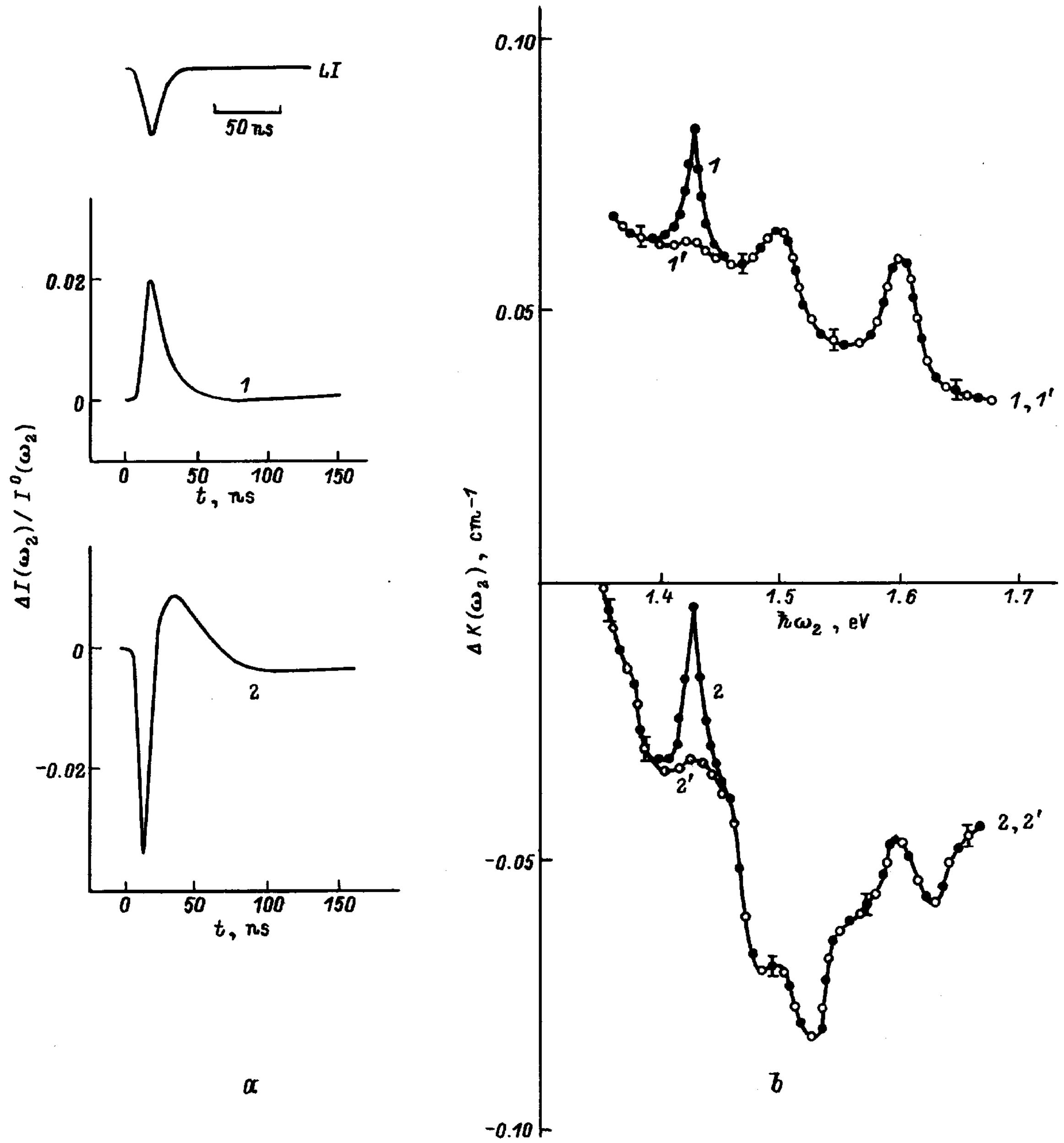


**Рис. 1.** *a*) Кинетика $\Delta I(\omega_2)/I^{(0)}(\omega_2)$ при $\hbar\omega_2 = 1.52\,\text{eV}$ в нелегированном (*1*) и легированном Bi (*2*) образцах $\beta$-$CdP_2$. Сверху изображен контур импульса лазера (*LI*). *b*) Спектры $\Delta K(\omega_2)$, соответствующие максимуму кинетики для нелегированных образцов (*1*, *1′*) и минимуму кинетики для легированных Bi образцов (*2*, *2′*) при $\widehat{\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2} = 0^\circ$ (*1,2*) и $\widehat{\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2} = 90^\circ$ (*1′*, *2′*). $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c}$. $I(\omega_1) = 4\,\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

и $\mathbf{e}_2$ соответствуют направлениям электрических векторов плоскополяризованных лазерного и зондирующего излучений. $I(\omega_1)$ в максимуме лазерного импульса равна $4\,\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Во втором приближении теории возмущений для зона-зонных двухфотонных переходов [1]

$$K^{(2)}(\omega_2) \sim \sum_{CV} \int_{B.z.} \left| M_{CV}^{(2)} \right|^2 \times \delta\big(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2\big) d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (2)$$

Здесь

$$M_{CV}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \sum_l \left[ \frac{(\mathbf{e}_2\mathbf{d}_{cl})(\mathbf{e}_1\mathbf{d}_{lv})}{E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega_1} + \frac{(\mathbf{e}_1\mathbf{d}_{cl})(\mathbf{e}_2\mathbf{d}_{lv})}{E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega_2} \right] \quad (3)$$

— составной матричный элемент ДФП,

$$\mathbf{d}_{lv} = \langle l, \mathbf{k}|\hat{\mathbf{d}}|v\mathbf{k}\rangle, \quad \mathbf{d}_{cl} = \langle c, \mathbf{k}, |\hat{\mathbf{d}}|l, \mathbf{k}\rangle,$$

$\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента электрона, а индексы $v, l, c$ обозначают начальные в валентной зоне, промежуточные и конечные в зоне проводимости состояния электрона. Дельта-функция $\delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$ выражает закон сохранения энергии, который должен выполняться для процесса ДФП в целом, хотя для каждой из ступеней ДФП в отдельности он не выполняется. Из (2), (3) видно, что по мере приближения $\hbar\omega_1$ или $\hbar\omega_2$ к $E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ следует ожидать резонансного увеличения $K^{(2)}(\omega_2)$. Однако, как только переход из состояния $|v\rangle$ в $|l\rangle$ становится реальным, происходит также однофотонное поглощение электромагнитного поля.

Из сказанного выше следует вопрос: как практически провести разделение $\Delta K(\omega_2)$ на СДФП, РДФП и $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$? Для этого можно использовать релаксационные, спектральные, интенсивностные, угловые и поляризационные зависимости этих типов поглощения. Кинетика ДФП относительно высвечивания лазера безынерционна, тогда как $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ может иметь заметное отставание нарастания и очень сильное отставание спада от импульса лазера. В настоящее время установлено, что индуцированное однофотонное поглощение и просветление $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ в реальных кристаллах, как правило, обусловлены наличием локальных уровней энергии в запрещенной зоне [3,4]. В этом случае $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ пропорционально изменению заселенности уровней, которое происходит под воздействием лазерного света. При увеличении интенсивности лазерного излучения $I(\omega_1)$ заселенность локальных уровней насыщается. Зависимость коэффициента СДФП $K_1^{(2)}(\omega_2)$ от $I(\omega_1)$ линейна: $K_1^{(2)}(\omega_2) = \beta_1 I(\omega_1)$, где $\beta_1$ — константа СДФП. Поэтому в случае $\Delta K(\omega_2) = K_1^{(2)}(\omega_2) + \Delta K^{(1)}(\omega_2)$ $K_1^{(2)}(\omega_2)$ и $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ можно разделить прямой, параллельной высокоинтенсивностному участку экспериментальной зависимости $\Delta K(\omega_2) = f(I(\omega_1))$ и проходящей через начало координат [1,3,4]. Как показано в [1,3–9], при распространении света вдоль оптической оси кристалла $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ не зависит от типа поляризации пучков и угла $\mathbf{e}_1\hat{,}\mathbf{e}_2$, а $K_1^{(2)}(\omega_2)$ существенно зависит от того, являются ли пучки линейно или циркулярно поляризованными [4,6–8].

В $\beta$-$CdP_2$ коэффициент линейно-циркулярного дихроизма (ЛЦД) $\alpha = K_{1,\mathrm{lin}}^{(2)}(\omega_2)/K_{1,\mathrm{circ}}^{(2)}(\omega_2)$ при циркулярной поляризации пучков для дипольно резрешенно-запрещенного СДФП с увеличением $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ в интервале $2.52-3.13$ eV монотонно возрастает от 1.14 до 1.21 [4]. В этом спектральном интервале также монотонно возрастает и $K_1^{(2)}(\omega_2)$. Коэффициенты РДФП $K_2^{(2)}(\omega_2)$ через примесные уровни $l$ отличаются от $K_1^{(2)}(\omega_2)$ спектральными, интенсивностными, угловыми и поляризационными зависимостями [1]. Для дипольно разрешенно-разрешенных двухфотонных переходов в случае $\sigma'_{lc} = 0$, $\sigma'_{vl} \neq 0$, где $\sigma'$ — сечения поглощения лазерного излучения,

$$K_{2,lc}^{(2)}(\omega_2) = \beta_{2,lc}^m I(\omega_1)(1 - \rho_l^{(0)}) \times \exp\left[-\frac{\sigma'_{vl}}{\hbar\omega_1}\int_0^t I(\omega_1)dt\right]. \qquad (4)$$

Здесь $\rho_l^{(0)}$ — заселенность примесного уровня $l$ при динамическом равновесии до воздействия лазерного излучения, $\beta_{2,lc}^m$ — постоянная РДФП, соответствующая максимальному числу участвующих в поглощении промежуточных уровней $N_l$,

$$\beta_{2,lc}^m \sim \frac{\Gamma_{cv} N_l}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega_{cv})^2 + \Gamma_{cv}^2}, \qquad (5)$$

$\Gamma_{cv}$ — постоянная затухания. Если $\sigma'_{lc} \neq 0$ и $\sigma'_{vl} = 0$, то

$$K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2) = \beta_{2,vl}^m I(\omega_1)\left\{1 - \rho_l^{(0)} \times \exp\left[-\frac{\sigma'}{\hbar\omega_1}\int_0^t I(\omega_1)dt\right]\right\}, \qquad (6)$$

где для $\beta_{2,vl}^m$ выполняется также пропорциональность (5). Из (5) видно, что спектр разрешенно-разрешенного РДФП представляет собой узкую лоренцеву кривую.

Для одноосных кристаллов с точечной группой $C_{4v}$, каким является $\beta$-$CdP_2$, при распространении излучений вдоль $\mathbf{c}$ $K_2^{(2)}(\omega_2)$ зависит от угла между векторами $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ линейных поляризаций пучков, а также от типа поляризации этих пучков. В случае линейных поляризаций коэффициент разрешенно-разрешенного ДФП [1]

$$K^{(2)}(\omega_2) = K_{0,\mathrm{lin}}^{(2)}(\omega_2)\cos(\mathbf{e}_1\hat{,}\mathbf{e}_2); \qquad (7)$$

для круговых поляризаций противоположно направленных спиральностей

$$K^{(2)}(\omega_2) = K_{0,\mathrm{circ}}^{(2)}(\omega_2) \qquad (8)$$

и для круговых поляризаций одинаково направленных спиральностей

$$K^{(2)}(\omega_2) = 0. \qquad (9)$$

СДФП в $\beta$-$CdP_2$ является разрешенно-запрещенным [4,9], и для него не являются характерными приведенные угловые и поляризационные зависимости. Поскольку глубокие локальные состояния электронов в запрещенной зоне не обладают определенной четностью, РДФП через эти состояния является разрешенно-разрешенным.

Проведенные нами экспериментальные исследования $\beta$-$CdP_2$ показали, что только полоса спектров $\Delta K(\omega_2)$ с максимумом при $\hbar\omega_2 = 1.43$ eV обладает всеми описанными выше свойствами РДФП. Причем контур этой полосы и ее интенсивностная зависимость хорошо описываются формулой (6). В полосе 1.43 eV на осциллограммах заметно преобладание быстрой составляющей кинетики поглощения относительно осциллограмм в прилегающих точках спектра нелегированных кристаллов. При линейных поляризациях пучков эта полоса согласуется с (7), достигает максимума, когда $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, и исчезает при $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$. В случае циркулярных поляризаций пучков (выполняются (8), (9))

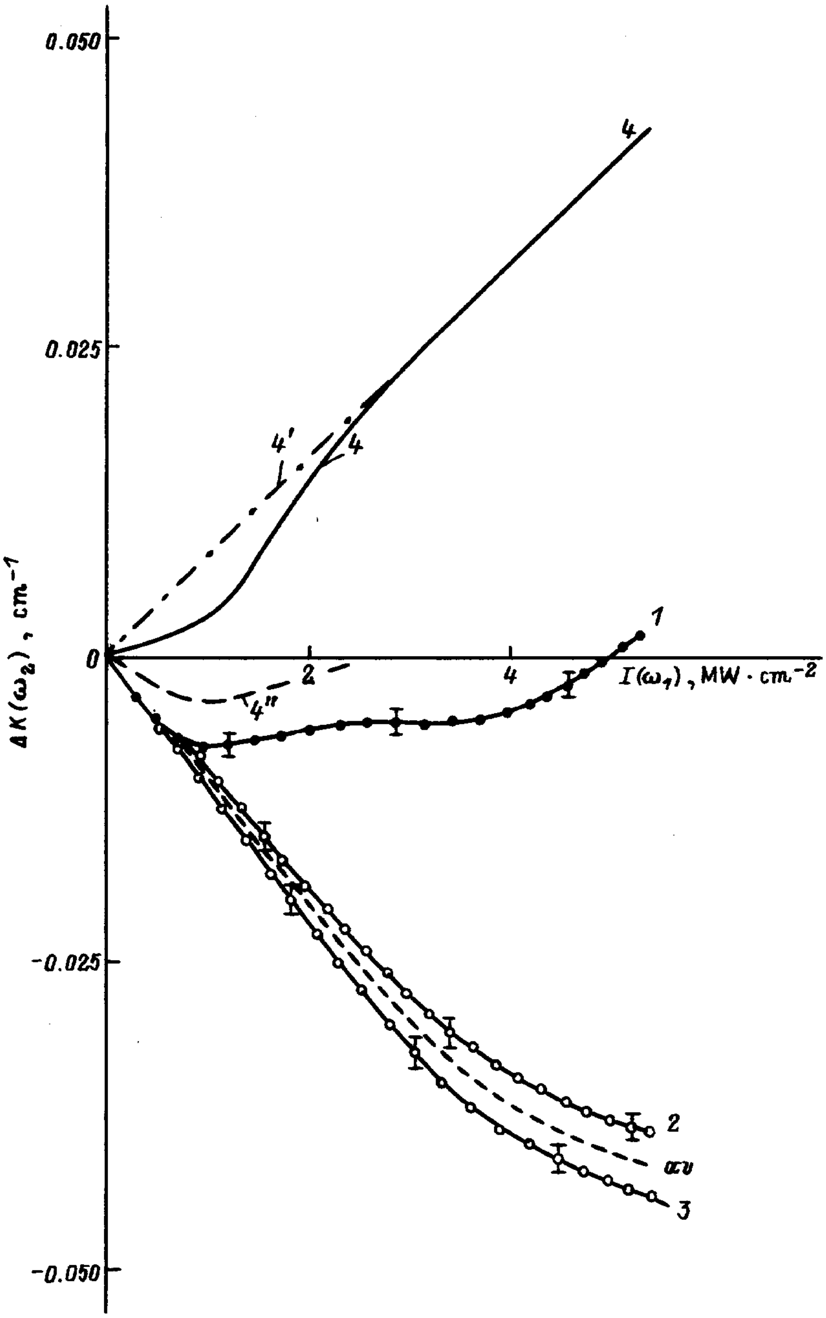


**Рис. 2.** Интенсивностные зависимости $\Delta K(\omega_2)$ для легированного Bi образца в точках $\hbar\omega_2 = 1.43$ (*1*), 1.40 (*2*) и 1.46 eV (*3*). *av* — усредненный график зависимостей *2* и *3*; *4* — результат вычитания из зависимости *1* усредненного графика *av*; *4'* — асимптота зависимости *4*; *4''* — результат вычитания из зависимости *4* асимптоты *4'*.

она хорошо проявляется при противоположно направленных спиральностях и практически отсутствует при одинаково направленных спиральностях. Для пучков с $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ и с противоположно направленными спиральностями имеет место также преобладание величины коэффициента ЛЦД $\alpha$ в полосе над его значениями в ее окрестностях. Полуширина резонансной полосы $\hbar\Gamma_{cv} = 0.29$ eV. Отсюда время поперечной релаксации электронов при РДФП $T_2 = 1/\Gamma_{cv}$ равно $4.3 \cdot 10^{-14}$ s.

На рис. 2 приведены полученные для легированного Bi образца в точках $\hbar\omega_2 = 1.43$ (*1*), 1.40 (*2*) и 1.46 eV (*3*) интенсивностные зависимости. В точках $\hbar\omega_2 = 1.40$ и 1.46 eV $\Delta K(\omega_2)$ содержит только $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ и $K_1^{(2)}(\omega_2)$. $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$ обусловлено уменьшением примесного поглощения пробной волны в образце, связанным с перераспределением под воздействием волны накачки населенностей примесных уровней в запрещенной зоне, а $K_1^{(2)}(\omega_2)$ обусловлено СДФП [1]. В максимуме полосы 1.43 eV кроме составляющих $\Delta K^{(1)}(\omega_2)$

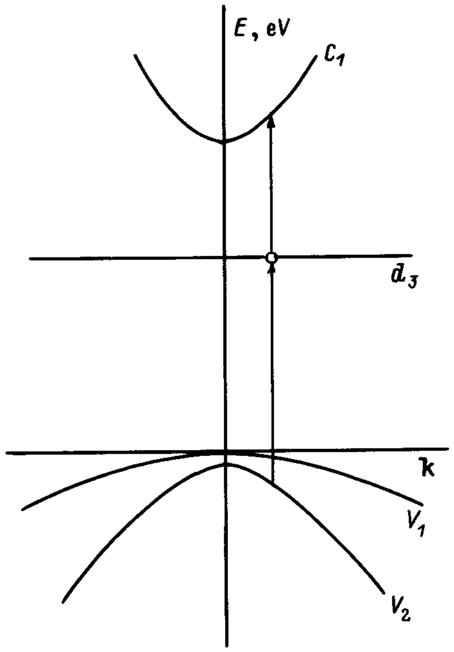


**Рис. 3.** Схема резонансных двухфотонных переходов в $\beta$-$CdP_2$.

и $K_1^{(2)}(\omega_2)$ содержится и принадлежащая РДФП составляющая $\Delta K_2^{(2)}(\omega_2)$. С учетом того, что графиком $\Delta K^{(1)}(\omega_2) + K_1^{(2)}(\omega_2)$ в точке $\hbar\omega_2 = 1.43\,\mathrm{eV}$ является усредненный график *av* зависимостей *2* и *3*, графиком $\Delta K_2^{(2)}(\omega_2)$ в этой точке будет зависимость, полученная путем нахождения разности зависимостей *1* и *av*. Таким образом, полученный график РДФП в точке $\hbar\omega_2 = 1.43\,\mathrm{eV}$ изображен на рис. 2, *b* кривой *4*. Он находится в соответствии с уравнением (6). При увеличении интенсивности $I(\omega_1)$ $\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2)$ в (6) асимптотически стремится к прямолинейной интенсивностной зависимости

$$K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2) = \beta_{2,vl}^m I(\omega_1); \qquad (10)$$

эта функция изображена прямой *4′*. Запишем формулу (6) в виде

$$K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2) = K_{2,vl}^{(2),ac}(\omega_2) - \Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2), \qquad (11)$$

где

$$\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2) = \beta_{2,vl}^m I(\omega_1)\rho_l^{(0)} \times \exp\big(-0.8\cdot 10^{17}\sigma_{lc}' I(\omega_1)\big). \qquad (12)$$

Здесь $I(\omega_1)$ берется в $\mathrm{MW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$, а $\sigma_{lc}'$ — в $\mathrm{cm}^2$. В (12) учтено, что $\hbar\omega_1 = 1.17\,\mathrm{eV}$, а ширина приблизительно треугольного лазерного импульса на полувысоте составляет 15 ns. Интенсивностная зависимость $\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2)$ на рис. 2 изображена кривой *4″*. Из условия минимума $\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2)$: $\partial(\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega))/\partial I(\omega_1 = 0)$ — находим

$$\sigma_{lc}' = 1.25\cdot 10^{-17}/I^{(\min)}(\omega_1). \qquad (13)$$

$I^{(\min)}(\omega_1)$ соответствует минимуму $\Delta K_{2,vl}^{(2)}(\omega_2)$. Минимуму кривой *4″* соответствует $I^{(\min)}(\omega_1) \approx 1\,\mathrm{MW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$. Поэтому $\sigma_{lc}' = 1.25\cdot 10^{-17}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Подставив в (12) выражения из (10) и (13) при условии $I(\omega_1) = I^{(\min)}(\omega_1)$, получим

$$\rho_l^{(0)} = 2.72\Delta K_{2,vl}^{(2),\min}(\omega_2)/K_{2,vl}^{(2),ac}(\omega_2). \qquad (14)$$

Согласно графикам *4′* и *4″*, при $I^{(\min)}(\omega_1) \approx 1\,\mathrm{MW}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ $\Delta K_{2,vl}^{(2),\min}(\omega_2)/K_{2,vl}^{(2),ac}(\omega_2) \approx 0.35$. Поэтому $\rho_l^{(0)} \approx 0.95$. Согласно (10), из наклона прямой *4′* получаем $\beta_{2,vl}^m \approx 0.028\,\mathrm{cm/MW}$.

Выполнение для исследуемой полосы условия $\sigma_{vl}' = 0$, $\sigma_{lc}' \neq 0$ соответствует залеганию примесного уровня на глубине не более 1.17 eV от зоны проводимости и не более 1.43 eV от валентной зоны. В этой области запрещенной зоны находится известный уровень $d_3$ с глубиной залегания $E_c - 0.86\,\mathrm{eV}$ [9]. Схема резонансных двухфотонных переходов через этот уровень изображена на рис. 3.

В заключение отметим, что полученное значение $\beta_{2,vl}^m$ для образца, легированного Bi, в 3.5 раза больше, чем для нелегированного образца. Отсюда следует, что при легировании $CdP_2$ висмутом увеличивается концентрация $d_3$-уровней.

## Список литературы

[1] И.И. Пацкун. В сб.: Квантовая электроника. Наук. думка, Киев (1993). Т. 45. С. 3–30.
[2] Р. Балтрамеюнас, Р. Баубинас, Ю. Вайткус, В. Гаврюшин, Г. Рачюкайтис. ФТТ **27**, *2*, 371 (1985).
[3] Г.А. Грищенко, Н.С. Корец, И.И. Пацкун, И.И. Тычина. Опт. и спектр. **69**, *1*, 115 (1990).
[4] П.Е. Мозоль, И.И. Пацкун, Е.А. Сальков, Н.С. Корец, И.В. Фекешгази. ФТП **14**, *5*, 902 (1980).
[5] М.Д. Галанин, З.А. Чижикова. Письма в ЖЭТФ **8**, 576 (1968).
[6] Е.Б. Берегулин, Д.П. Дворников, Е.Л. Ивченко, И.Д. Ярошецкий. ФТП **9**, *5*, 876 (1975).
[7] С.Б. Арифжанов, Е.Л. Ивченко. ФТТ **17**, *1*, 81 (1975).
[8] Д.П. Дворников, Е.Л. Ивченко, И.Д. Ярошецкий. ФТП **12**, *8*, 1511 (1978).
[9] И.С. Горбань, В.П. Грищук, Н.С. Корец, А.В. Слободянюк, И.И. Тычина. ФТП **15**, *2*, 424 (1981).