

## Пропускание света кристаллами с глубокими примесями при участии двухцентровых механизмов нелинейного фотовозбуждения

© А.А. Попов, Е.Ю. Перлин, А.В. Иванов

Университет ИТМО, Центр „Информационные оптические технологии“,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: aapopov@corp.ifmo.ru

Поступила в редакцию 11.04.2018 г.

Показано, что с учетом двухцентрового механизма нелинейного фотовозбуждения прозрачного кристалла с высокой концентрацией глубоких примесных центров за времена порядка единиц наносекунд происходит резкое уменьшение пропускания лазерного света с ростом его интенсивности в диапазоне  $\sim 10^5 - 10^6 \text{ W/cm}^2$ .

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46361.105-18

### Введение

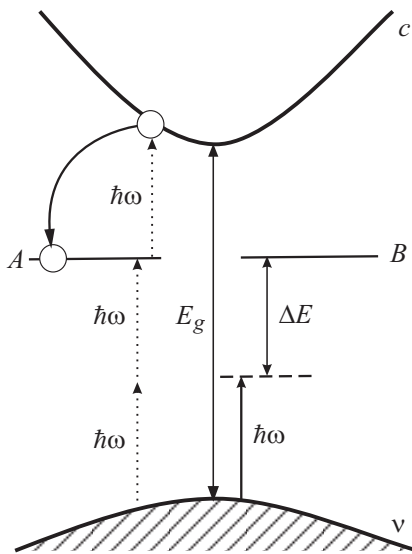
Эффекты типа фотонной лавины (ФЛ) привлекают внимание специалистов в первую очередь благодаря возможностям возбуждения коротковолновой люминесценции или лазерной генерации длинноволновым излучением умеренной интенсивности. Большая часть работ по ФЛ (см., например, [1–16]) относится к проявлениям этих эффектов в системах примесных редкоземельных ионов (РЗИ). Вместе с тем эффекты типа ФЛ могут быть использованы для быстрых оптических переключений твердотельных материалов между состояниями с различными оптическими и электрическими свойствами. Для реализации быстрых переключений системы примесных РЗИ являются слишком медленными, но для этих целей могут быть использованы собственные кристаллы с зонной структурой определенных типов либо наноструктуры [17–23]. Новым процессам типа ФЛ были посвящены работы [24,25], в которых рассматривались двухэлектронные механизмы нелинейного фотовозбуждения прозрачных кристаллов с высокой концентрацией глубоких примесных центров, причем в отличие от работ по ФЛ в системах примесных РЗИ в процессах участвуют оптические переходы типов „зона–примесь“ и „примесь–зона“. Ключевую роль для механизмов, рассмотренных в [24,25], играют процессы второго порядка, в которых в отличие от „классической“ фотонной лавины поглощение фотона и передача энергии между электронами происходят в одном элементарном акте. В модели, рассмотренной в [24,25], энергия кванта лазерного излучения  $\hbar\omega$  предполагалась меньшей, чем энергетические зазоры между примесными состояниями и потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. В рамках несколько модифицированной модели в работе [26] при помощи системы нелинейных уравнений баланс населенностей для электронных состояний была рассчитана кинетика генерации неравновесных электронно-дырочных пар (ЭДП). В [26] были также ука-

заны материалы, подходящие для экспериментального исследования таких процессов.

Следует, однако, отметить, что результаты работы [26] описывают нелинейное поглощение лазерного излучения только в узком приповерхностном слое материала, где интенсивность излучения  $j$  не успевает заметно измениться. В настоящей работе, являющейся продолжением [26], исследуется прохождение света сквозь кристалл с учетом того, что населенности уровней и интенсивность лазерного излучения могут сильно изменяться на расстояниях, малых по сравнению с толщиной материала.

### Прохождение света сквозь кристалл

Вернемся к использованной в [26] модели неравновесной генерации ЭДП. Рассматривается кристалл (рис. 1) с прямой запрещенной зоной шириной  $E_g$ . Предполагается, что в кристалле имеется достаточно высокая концентрация  $n_i$  глубоких примесных центров. На кристалл действует лазерное излучение с энергией кванта  $\hbar\omega$ , такой, что энергетический зазор  $|E_i|$  между дном зоны проводимости  $c$  и примесным уровнем составляет величину, меньшую  $\hbar\omega$ , а энергетический зазор  $E_g - |E_i|$  между примесным состоянием и потолком валентной зоны  $v$  больше  $\hbar\omega$ , но меньше  $2\hbar\omega$ . Неравновесные ЭДП, состоящие из дырки  $h$  в валентной зоне  $v$  и электрона  $e$  в зоне проводимости  $c$ , могут образовываться за счет каскада оптических переходов, включающего двухфотонный переход „валентная зона–примесь“ и однофотонный переход „примесь–зона проводимости“. Появившиеся в зоне проводимости  $c$  электроны достаточно быстро (за времена  $\sim 10^{-13} \text{ s}$ ) за счет процессов внутризонной релаксации (например, испускания продольных оптических фононов) оказываются вблизи дна зоны проводимости, откуда они могут либо рекомбинировать с дырками в валентной зоне, либо захватываться на примесные центры. Кроме того,



**Рис. 1.** Схема генерации неравновесных ЭДП. Пунктирные линии со стрелками — каскад двухфотонно-однофотонных переходов. Сплошные линии со стрелками — двухцентровый переход  $e + \hbar\omega \rightarrow A, B, h$  (см. пояснения в тексте).

как показано в [24], возможен процесс  $e + \hbar\omega \rightarrow A, B, h$ : при поглощении фотона  $\hbar\omega$  образуется пара, состоящая из электрона  $e$  на центре  $B$  и дырки  $h$  в валентной зоне  $v$ , а дефицит энергии покрывается за счет перехода электрона  $e$  из зоны проводимости  $c$  на примесный центр  $A$ . Затем электроны с обоих примесных центров могут перейти в зону проводимости, поглощая по фотону  $\hbar\omega$  каждый. Таким образом, может происходить лавинообразное нарастание концентраций свободных электронов и дырок, а также заполнение примесных состояний.

Для описания кинетики генерации ЭДП ранее использовалась система нелинейных уравнений баланса (система (1) в работе [26]). Уравнения баланса населенностей адекватно описывают кинетику генерации неравновесных ЭДП в рамках принятой модели, если мы ограничиваемся не слишком короткими световыми импульсами ( $\tau_\omega \gtrsim 10^{-12}$  s) и интенсивностями лазерного излучения  $j \lesssim 10^8$  W/cm<sup>2</sup>. В этом случае как расчетный период осцилляций Раби между зонными и примесными состояниями, так и продолжительность светового импульса значительно превышают времена релаксации импульса свободных электронов и дырок.

Как уже отмечалось во Введении, в использованной в [26] системе уравнений (1) не учитывается то обстоятельство, что интенсивность лазерного излучения существенно образом изменяется с координатой  $z$  вдоль направления распространения света в кристалле. Поэтому результаты, полученные в [26], относятся только к тонкому слою вблизи поверхности материала, в котором интенсивность еще не успевает заметно измениться. Для того чтобы описать прохождение света сквозь кристалл, эту систему необходимо дополнить уравнением для

интенсивности излучения, распространяющегося вглубь кристалла. В общем виде это уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial j(z, t)}{\partial z} = - \sum_{g,f} s_g \hbar\omega \sigma_g j^{s_g} n_g(z, t) [1 - n_{if}(z, t)], \quad (1)$$

где в правой части стоит суммирование по всем оптическим переходам в рассматриваемой системе,  $\sigma_g j^{s_g}$  — вероятность  $g$ -го  $s_g$ -фотонного перехода,  $n_g(z, t)$  и  $n_{gf}(z, t)$  — заселенности начальных и конечных для данных переходов электронных состояний, зависящие от длины оптического пути  $z$  и от времени  $t$  с начала действия лазерного импульса. Дополненная система уравнений для интенсивности света и заселенностей электронных состояний принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_c(z, t)}{\partial t} &= \sigma_{ic}^{(1)} j n_i(z, t) n_i - \gamma_{vi}^{(1)} j n_c(z, t) [1 - n_i(z, t)]^2 n_i^2 \\ &\quad - d n_c(z, t) p(z, t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t(z, t)}{\partial t} &= \sigma_{vt}^{(2)} j^2 [1 - n_i(z, t)] + 2\gamma_{vt}^{(1)} j(z, t) n_c(z, t) \\ &\quad \times [1 - n_i(z, t)]^2 n_i - \sigma_{ic}^{(1)} j(z, t) n_i(z, t), \end{aligned}$$

$$p(z, t) = n_c(z, t) + n_t(z, t) n_i,$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial j(z, t)}{\partial z} &= - \hbar\omega \left\{ 2\sigma_{vt}^{(2)} j^2 [1 - n_i(z, t)] n_i \right. \\ &\quad + 2\gamma_{vt}^{(1)} j n_c(z, t) [1 - n_i(z, t)]^2 n_i^2 \\ &\quad \left. - \sigma_{ic}^{(1)} j(z, t) n_i(z, t) n_i \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где  $n_c(z, t)$  и  $p(z, t)$  — концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне соответственно,  $d$  — скорость бимолекулярной рекомбинации,  $n_i$  — средняя по кристаллу концентрация примесных центров,  $n_t$  — заселенность примесных центров,  $\sigma_{vt}^{(2)} j^2$  — скорость двухфотонного перехода „валентная зона–примесь“,  $\sigma_{ic}^{(1)} j$  — скорость однофотонного перехода „примесь–зона проводимости“,  $\gamma_{vt}^{(1)} j n_c(z, t) [1 - n_i(z, t)] n_i$  — скорости двухцентровых процессов с поглощением фотона.

Решаем эту систему с начальными условиями  $j(z, 0) = j_0(1 + 2\hbar\omega\sigma_{vt}^{(2)} n_i j_0 z)^{-1}$ ,  $j(0, t) = j_0$ ,  $p(z, 0) = 0$ ,  $n_c(z, 0) = 0$ ,  $n_t(z, 0) = 0$ .

Для численного решения системы (2) использовалась следующая процедура. Расстояние, пройденное светом вглубь кристалла, было разделено на малые участки  $\Delta z_i$  и каждому такому участку сопоставлен малый объем  $\Delta V_i$ . На малые отрезки  $\Delta t_i$  разделяется и время действия светового импульса. Для первого отрезка  $\Delta z_1$

задается начальное значение интенсивности света  $j_0$ , и при помощи первых трех уравнений системы (2) вычисляются концентрации частиц в объеме  $\Delta V_1$  за время  $\Delta t_1$ . С использованием полученных значений концентраций частиц в объеме  $\Delta V_1$  при помощи четвертого уравнения системы (2) вычисляется интенсивность света  $j(\Delta z_1, \Delta t_1)$  на краю интервала  $\Delta z_1$ . Полученные интенсивности используются в качестве начальных значений для второго отрезка и т.д. Таким образом, начальным значением интенсивности для каждого следующего интервала  $\Delta z_i$  будет решение  $j_{i-1}(\Delta z_{i-1}, \Delta t_1)$ . Выполнив расчеты для всех участков  $\Delta z_i$ , можно получить зависимости  $j(z, \Delta t_1)$ ,  $p(z, \Delta t_1)$ ,  $n_c(z, \Delta t_1)$ ,  $n_i(z, \Delta t_1)$ . Повторив вышеописанные действия для всех временных интервалов  $\Delta t_i$ , получим пространственные и временные зависимости интенсивности лазерного излучения и концентраций частиц в зонах и на примесях для всего оптического пути и всей продолжительности импульса.

При использовании такой процедуры расчета на точность результатов может влиять количество интервалов разбиения времени импульса и расстояния  $z$ . В расчетах, выполненных нами, как расстояние вдоль направления распространения света, так и время разбивались на 200 отрезков. Дальнейшее увеличение количества точек разбиения на результаты не влияло.

## Результаты расчетов

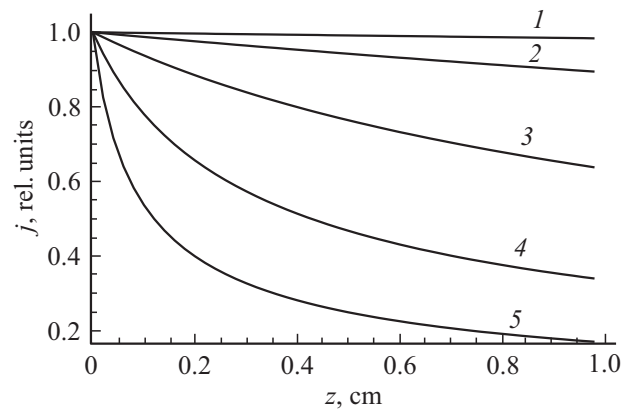
Для расчетов вероятности оптических переходов использовались следующие значения параметров кристалла:  $m_v = 0.7 m$ ,  $m_c = 0.4 m$ ,  $m$  — масса свободного электрона,  $E_g = 2 \text{ eV}$ ,  $E_t = -0.7 \text{ eV}$ ,  $p_{cv} = 3 \cdot 10^{19} \text{ g} \cdot \text{cm/s}$ , продольная динамическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_l = 3$ , высокочастотная поперечная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_\infty = 3$ ,  $d = 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\hbar\omega = 0.9 \text{ eV}$ ,  $n_i = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Расчеты скоростей элементарных процессов были приведены в [24–26]. Как и в [26], считалось, что примеси собраны в кластеры со средним радиусом  $R_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ , со средней концентрацией в кластере, равной  $300n_i$  (см., например, [27]).

На рис. 2 представлены расчетные зависимости интенсивности от координаты  $z$  вдоль направления луча в материале для различных начальных интенсивностей  $j_0$  в импульсе при фиксированном времени действия лазерного излучения  $t = 10 \text{ ns}$ .

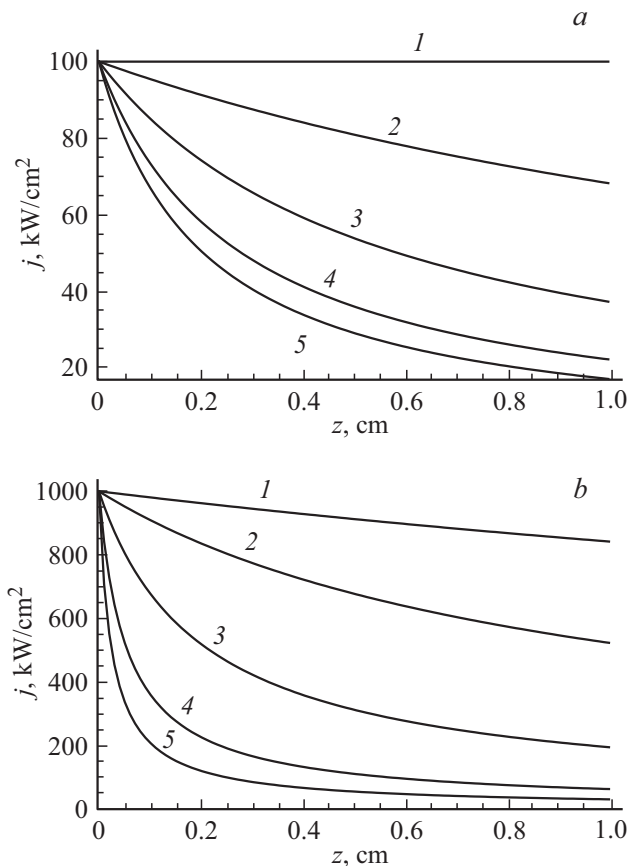
На рис. 3, *a, b* представлена зависимость интенсивности от координаты  $z$  при различных временах действия светового импульса и при двух фиксированных значениях интенсивности падающего света  $j_0$ .

На рис. 4, *a, b* представлены зависимости интенсивности света в кристалле от времени для различных расстояний вдоль оптического пути.

На рис. 5, *a, b* показаны зависимости пропускания  $j(z)/j_0$  при различных временах действия лазерных



**Рис. 2.** Зависимости интенсивности, нормированной на начальную интенсивность  $j_0$ , от координаты  $z$  вдоль направления распространения света в материале при значениях  $j_0 = 100$  (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500  $\text{kW/cm}^2$  (5);  $t = 10 \text{ ns}$ .



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности света  $j$  от координаты  $z$  при длительности действия лазерного импульса  $t = 1$  (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 100  $\text{ns}$  (5) и начальной интенсивности  $j_0 = 100 \text{ kW/cm}^2$  (a); при  $t = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5  $\text{ns}$  (5) и  $j_0 = 1 \text{ MW/cm}^2$  (b).

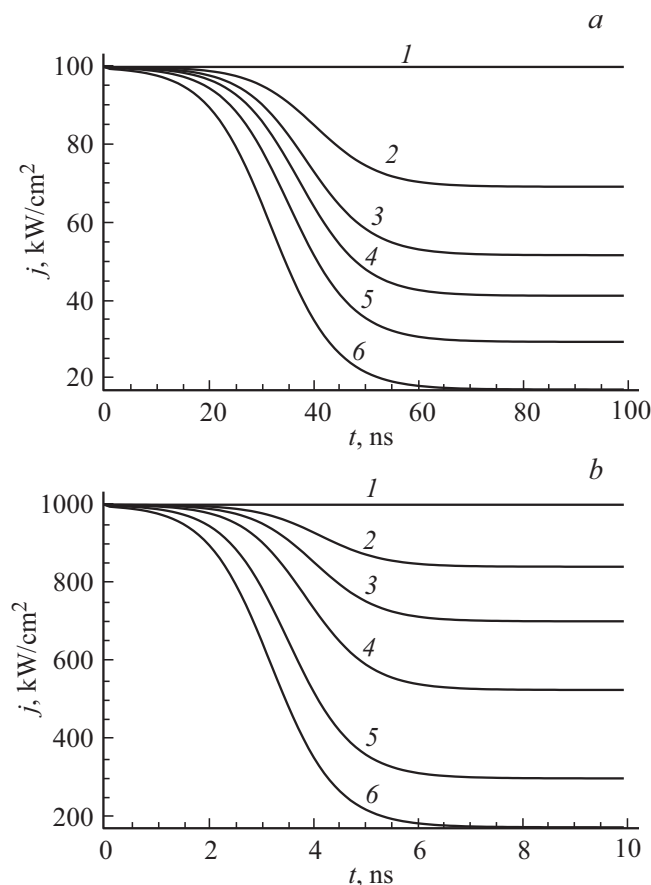
импульсов и для двух различных толщин кристалла. Видно, что с увеличением времени, прошедшего с момента начала действия лазерного излучения, и с увеличением

толщины образца пропускание все более резко падает с увеличением интенсивности света.

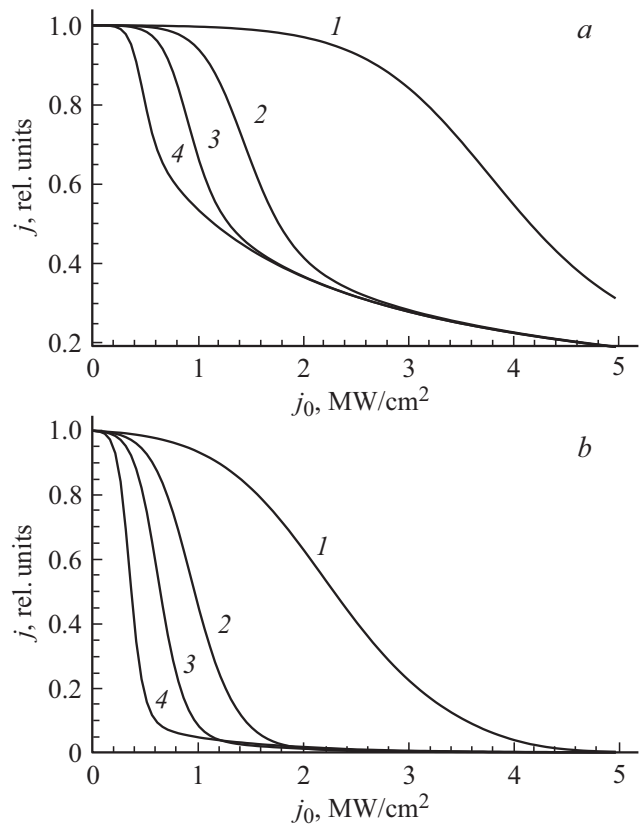
### Обсуждение результатов

Таким образом, в работе показано, что двухцентровый механизм нелинейного поглощения света может при высокой концентрации глубоких примесных центров приводить к эффективному ослаблению интенсивности прошедшего через материал света. Пропускание уменьшается при увеличении интенсивности падающего света, при увеличении толщины образца и при увеличении времени действия лазерного излучения. При использованных в расчетах значениях параметров зонной структуры и глубоких примесных центров наиболее отчетливо указанные зависимости можно было бы наблюдать при толщинах образцов  $z \gtrsim 1$  mm, временах действия лазерного света порядка  $t \gtrsim 1$  ns и интенсивностях падающего света порядка  $j_0 \gtrsim 10^5$  W/cm<sup>2</sup>.

С ростом интенсивности света происходит переключение материала между состояниями от состояния, в ко-



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности прошедшего света от времени при начальной интенсивности  $j_0 = 100$  kW/cm<sup>2</sup>, расстоянии вдоль направления распространения света  $z = 0.1$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 10 mm (6) (a) и при  $j_0 = 1$  MW/cm<sup>2</sup>,  $z = 10$  (1),  $z = 50 \mu\text{m}$  (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.5 (5), 1 (6) mm (b).



**Рис. 5.** Зависимости интенсивности прошедшего импульса, нормированной на  $j_0$ , от начальной интенсивности излучения при времени действия света  $t = 1$  (1), 3 (2), 5 (3), 10 ns (4). Расстояние, пройденное светом в кристалле:  $z = 200 \mu\text{m}$  (a) или 4 mm (b).

тором как оптическое поглощение, так и проводимость отсутствуют, к состоянию с сильным поглощением и с заметной проводимостью, связанной с появлением большого числа свободных носителей заряда (главным образом, дырок [26]).

Чрезвычайно резкое уменьшение пропускания с ростом интенсивности падающего света в диапазоне  $j_0 \sim (2-6) \cdot 10^5$  W/cm<sup>2</sup>, при толщинах образца в несколько миллиметров и временах порядка нескольких наносекунд может быть использовано в быстродействующих оптических лимитерах.

Очевидно, что поскольку эффект зависит от энергетических параметров кристалла, положения примесных уровней и концентрации примесных центров, для каждого материала требуется уточнять диапазоны толщин, интенсивностей падающего света и продолжительностей его действия, для которых имеет место резкое уменьшение пропускания с ростом интенсивности.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08), базовой части государственного задания в сфере научной деятельности — проект 5.4681.2017/6.7.

## Список литературы

- [1] Chivian J.S., Case W.E., Eden D.D. // *Appl. Phys. Lett.* 1979. V. 35. N 2. P. 124. doi 10.1063/1.91044
- [2] Kueny A.W., Case W.E., Koch M.E. // *JOSA B*. 1993. V. 10. N 10. P. 1834. doi 10.1364/josab.10.001834
- [3] Patel D.N., Reddy B.R., Nash-Stevenson S.K. // *Appl. Opt.* 1999. V. 38. N 15. P. 32714. doi 10.1364/AO.38.003271
- [4] Martín I.R., Goutaudier C., Guy S., Guyot Y., Boulon G., Cohen-Adad M.-T., Joubert M.-F. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. N 10. P. 7252. doi 10.1103/PhysRevB.60.7252
- [5] Gatch D.B., Dennis W.M., Yen W.M. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. N 16. P. 10790. doi 10.1103/PhysRevB.62.10790
- [6] Перлин Е.Ю., Ткачук А.М., Joubert M.-F., Moncorgé R. // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 5. С. 772; *Perlin E.Yu., Tkachuk A.M., Joubert M.-F., Moncorgé R.* // *Opt. Spectrosc.* 2001. V. 90. N 5. P. 691. doi 10.1134/1.1374657.
- [7] Jouart J.P., Bouffard M., Duvaut T., Khaidukov N.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 366. N 1. P. 62. doi 10.1016/S0009-2614(02)01537-3
- [8] Lavín V., Lahoz F., Martín I.R., Rodríguez-Mendoza U.R., Cáceres J.M. // *Opt. Materials*. 2005. V. 27. N 11. P. 1754. doi 10.1016/j.optmat.2004.11.046
- [9] Boulma E., Jouart J.P., Bouffard M., Diaf M., Doualan J.L., Moncorgé R. // *Opt. Materials*. 2007. V. 30. N 7. P. 1028. doi 10.1016/j.optmat.2007.05.005
- [10] Wang Y., Bai Y., Song Y. // *Chinese Opt. Lett.* 2009. V. 7. N 6. P. 524. doi 10.3788/COL20090706.0524
- [11] Goldner Ph., Guillot-Noëll O., Dantelle G., Mortier M., My T.H., Bretenaker F. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007. V. 37. N 2. P. 161. doi 10.1051/epjap:2007007
- [12] Singh A.K., Kumar K., Pandey A.C., Parkash O., Rai S.B., Kumar D. // *Appl. Phys. B*. 2011. V. 104. P. 1035. doi 10.1007/s00340-011-4673-2
- [13] Pelc J.S., Ma L., Phillips C.R., Zhang Q., Langrock C., Slattery O., Tang X., Fejer M.M. // *Opt. Express*. 2011. V. 19. N 22. P. 21445. doi 10.1364/OE.19.021445
- [14] Rathaiah M., Martín I.R., Babu P., Linganna K., Jayasankar C.K., Lavín V., Venkatramu V. // *Opt. Materials*. 2014. V. 39. N 1. P. 16. doi 10.1016/j.optmat.2014.10.050
- [15] Verma R.K., Singh S.K., Rai S.B. // *Current Appl. Phys.* 2012. V. 12. N 6. P. 1481. doi 10.1016/j.cap.2012.04.018
- [16] Labbé C., Doualan J.L., Moncorgé R., Braud A., Camy P. // *J. Luminesc.* 2018. doi 10.1016/j.jlumin.2018.04.007
- [17] Перлин Е.Ю. // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 91. № 5. С. 777; *Perlin E.Yu.* // *Opt. Spectrosc.* 2001. V. 91. N 5. P. 729. doi 10.1134/1.1420854
- [18] *Perlin E.Yu.* // *J. Luminesc.* 2001. V. 94–95. P. 249. doi 10.1016/S0022-2313(01)00288-5
- [19] Перлин Е.Ю., Иванов А.В., Левицкий Р.С. // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 123. № 3. С. 612; *Perlin E.Yu., Ivanov A.V., Levitskiĭ R.S.* // *JETP*. 2003. V. 96. N 3. P. 543. doi 10.1134/1.1567429
- [20] Перлин Е.Ю., Иванов А.В., Левицкий Р.С. // *ЖЭТФ*. 2005. Т. 128. № 2. С. 411; *Perlin E.Yu., Ivanov A.V., Levitskiĭ R.S.* // *JETP*. 2005. V. 101. N 2. P. 357. doi 10.1134/1.2047802
- [21] Перлин Е.Ю., Иванов А.В., Попов А.А. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 113. № 4. С. 418; *Perlin E.Yu., Ivanov A.V., Popov A.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2012. V. 113. N 4. P. 376. doi 10.1134/S0030400X12100074
- [22] Перлин Е.Ю., Иванов А.В., Попов А.А. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 113. № 4. С. 426; *Perlin E.Yu., Ivanov A.V., Popov A.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2012. V. 113. N 4. P. 383. doi 10.1134/S0030400X12100086
- [23] Перлин Е.Ю., Иванов А.В., Попов А.А. // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 115. № 5. С. 830; *Perlin E.Yu., Ivanov A.V., Popov A.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 115. N 5. P. 739. doi 10.1134/S0030400X13110179
- [24] Перлин Е.Ю., Левицкий Р.С., Иванов А.В., Елисеев К.А. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 117. № 2. С. 242. doi 10.7868/S0030403415020154; *Perlin E.Yu., Levitskiĭ R.S., Ivanov A.V., Eliseev K.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. N 2. P. 229. doi 10.1134/S0030400X15020150
- [25] Перлин Е.Ю., Левицкий Р.С., Иванов А.В., Елисеев К.А. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 2. С. 226. doi 10.7868/S0030403415080188; *Perlin E.Yu., Levitskiĭ R.S., Ivanov A.V., Eliseev K.A.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. N 2. P. 216. doi 10.1134/S0030400X15080184
- [26] Попов А.А., Перлин Е.Ю., Иванов А.В. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. № 4. С. 492. doi 10.21883/OS.2018.04.45749.288-17
- [27] Renard S., Camy P., Braud A., Doualan J., Moncorgé R. // *J. Alloys and Compounds*. 2008. V. 71–73. P. 451. doi 10.1016/j.jallcom.2007.04.132.