

# Обращение волнового фронта на поверхности оптически возбужденного ZnO

© А.Н. Грузинцев<sup>†</sup>, В.Т. Волков

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 10 октября 2003 г. Принята к печати 19 октября 2003 г.)

Теоретически и экспериментально показана возможность обращения светового волнового фронта в возбужденной полупроводниковой среде. На эпитаксиальных пленках ZnO при комнатной температуре при накачке азотным лазером впервые обнаружено обращение света для энергии фотонов, равной половине энергии излучательной рекомбинации экситонов. Исследованы зависимости интенсивности сигнала обращения волнового фронта от его спектрального состава. Предлагается объяснение эффекта: квадратичное взаимодействие световых и экситонных электромагнитных колебаний в полупроводниковой среде.

## 1. Введение

Широкозонный ( $E_g = 3.39$  эВ) полупроводниковый материал оксид цинка ZnO обладает максимальной для своего класса соединений энергией связи экситона 60 мэВ [1], что позволяет наблюдать экситонное свечение до температур порядка 55 К. Благодаря высокой эффективности излучательной рекомбинации в пленках ZnO в ряде работ наблюдалась стимулированная люминесценция в ультрафиолетовой области 397 нм при возбуждении азотным лазером [2,3]. Это делает оксид цинка перспективным для создания мощных полупроводниковых лазерных источников света в этом спектральном диапазоне. Одним из важнейших элементов в полупроводниковом лазере являются зеркала резонатора, определяющие его добротность, порог генерации, направленность и спектральную полуширину лазерного излучения.

Применение зеркал, обращающих волновой фронт (ЗОВФ), в газовых лазерных резонаторах рассматривали ряд авторов [4–6]. Достоинства такого типа зеркал состоят в том, что резонатор может самонастраиваться и ЗОВФ могут исправлять искажения, вызванные усиливающей средой или оптическими элементами в резонаторе. Поскольку в этом случае падающая волна всегда отражается в строго обратном направлении, нет необходимости в строгой параллельности зеркал резонатора. В этих экспериментах [6] по обращению волнового фронта (ОВФ) использовались мощности накачки порядка  $1.6 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, а мощность отраженной волны составляла примерно  $2 \cdot 10^{-3}$  от мощности сигнальной волны (коэффициент отражения зеркала). Во всех вышеуказанных вариантах для обращения волнового фронта используется процесс трехволнового смешения в нелинейном кристалле или газообразной среде. Из-за этого ЗОВФ имеют большой объем, малый коэффициент отражения и не применимы для довольно миниатюрных полупроводниковых лазеров.

В данной работе обнаружен и исследован эффект обращения волнового фронта электромагнитных волн на экситонах в сильно возбужденном ультрафиолетовым лазером оксиде цинка. В этом случае происходит процесс всего лишь двухволнового смешения электромагнитных колебаний, вероятность которого довольно велика в нецентросимметричных электрооптических полупроводниковых материалах типа ZnO.

## 2. Теория

Выражение для вектора поляризации  $\mathbf{P}$  полупроводниковой среды при воздействии электромагнитных колебаний  $E_1$  и  $E_2$  с двумя разными частотами  $\Omega$  и  $\omega$  можно записать в тензорном виде [7]:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (1)$$

где суммирование в правой части идет по всем одинаковым индексам ( $j, k, l = 1, 2, 3$ ) или трем составляющим суммарного электрического поля, а  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  — линейный, квадратичный и кубический члены разложения по электрическому полю оптической восприимчивости среды, представляющие в общем случае тензоры второго, третьего и четвертого рангов соответственно.

Остановимся в разложении (1) более подробно на члене с квадратичной оптической восприимчивостью, характерном для кристаллов с отсутствием центра симметрии в кристаллической решетке и ответственным за генерацию второй гармоники, а также за электрооптический эффект в материале (имеющий в ZnO с решеткой гексагонального вюрцита значительную величину [8]). Для упрощения выкладок положим, что вектор поляризации  $\mathbf{P}$  и оба электрических поля  $E_1$  и  $E_2$  направлены вдоль оси роста кристалла, совпадающей с осью  $z$  пространства. Световая волна движется в направлении оси  $x$  и имеет вид

$$E_2 = E_{20} \exp(-i\omega t + ikx) + E_{20}^* \exp(i\omega t - ikx).$$

При этом другое электромагнитное колебание в полупроводнике соответствует на кривой дисперсии поляритона точке экситона в состоянии покоя (волновой вектор

<sup>†</sup> E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru  
Fax: (095) 9628047

$\mathbf{K} = 0$ ) и имеет вид

$$E_1 = E_{10} \exp(-i\Omega t) + E_{10}^* \exp(i\Omega t).$$

Тогда второй член в уравнении (1) принимает вид

$$\chi^{(2)}(E_1 + E_2)(E_1 + E_2) = 2\chi^{(2)}E_1E_2 + \chi^2E_1^{(2)} + \chi^{(2)}E_2^2. \quad (2)$$

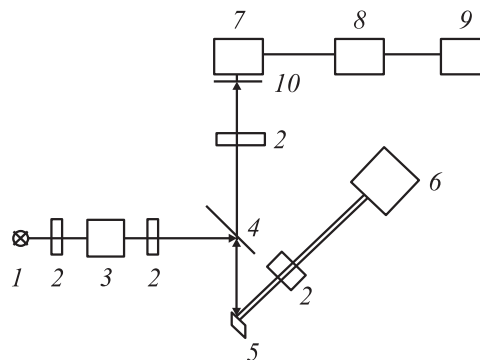
Остановимся подробнее на первом слагаемом в правой части (2) и распишем его в предположении, что частота световой волны равна половине экситонной частоты, т. е.  $\omega = \Omega/2$ .

$$2\chi^{(2)}E_1E_2 = 2\chi^{(2)}[E_{10}E_{20} \exp(-i3\omega t + ikx) + E_{10}E_{20}^* \exp(-i\omega t - ikx) + \text{К.С.}], \quad (3)$$

где К.С. обозначает комплексно-сопряженные члены к первым двум слагаемым в (3). Выражение (3) для поляризации полупроводника дает две электромагнитных волны, но первая из них не укладывается на кривую дисперсии кристалла. Тогда как вторая представляет собой обращенную световую волну, движущуюся навстречу падающей ( $E_2$ ) независимо от угла падения света на поверхность полупроводника. Ее интенсивность пропорциональна интенсивности падающей волны, интенсивности экситонных колебаний и квадратичной нелинейной оптической восприимчивости среды. Если возбуждать экситоны ультрафиолетовым азотным импульсным лазером в ZnO, глубина поглощения которого составляет порядка 0.1–0.2 мкм, то легко получить условия для ОВФ в тонком приповерхностном слое полупроводника.

### 3. Методика эксперимента

В работе использовались пленки ZnO, нанесенные на сапфир основной ориентации (0001) методом электронно-лучевого высоковакуумного напыления на установке L-560 (Leubold Haerueus). Толщина пленок составляла 0.5 мкм. Пленки ZnO имели высокое кристаллическое качество с осью роста, перпендикулярной поверхности [9]. В спектре их люминесценции при комнатной температуре превалировал пик экситонного свечения с максимумом при 3.24 эВ. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок исследовались при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-505 с длительностью импульса 10 нс, пиковой мощностью 15 кВт и длиной волны 337.1 нм. Схема установки, использованной для обращения волнового фронта на пленке оксида цинка, показана на рис. 1. Здесь важно отметить, что падающая на образец световая волна была от лампы накаливания «Нарва-100», запитанной источником постоянного тока, и падала на образец под углом более 45°, чтобы геометрически отраженный свет не попадал в регистрирующий монохроматор МДР-6. Свет лампы накаливания после прохождения через светосильный монохроматор МДР-12 был непрерывным по времени и имел спектральную полуширину не больше 4 нм.



**Рис. 1.** Схема установки, использованной для обращения волнового фронта на пленке оксида цинка: 1 — источник света «Нарва-100», 2 — линзы, 3 — монохроматор МДР-12, 4 — расщепитель пучка, 5 — образец ZnO, 6 — лазер ЛГИ-505, 7 — монохроматор МДР-6, 8 — фотоумножитель ФЭУ-79, 9 — система регистрации спектра и 10 — светофильтр.

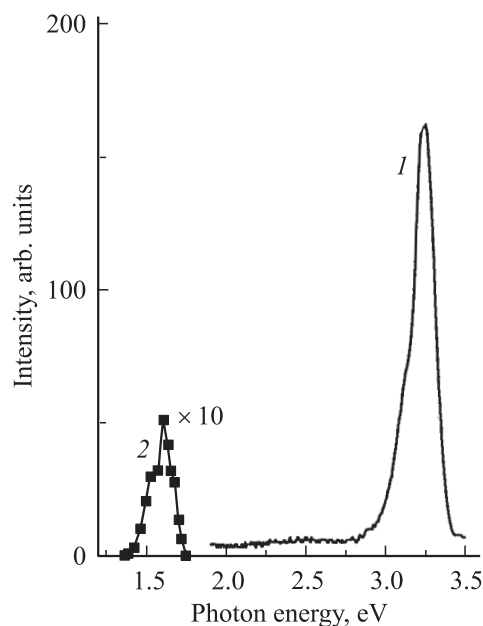
Система регистрации спектра была настроена на частоту импульсов возбуждающего лазера ЛГИ-505 и состояла из усилителя переменных сигналов «Unipan-237» с выходом на компьютер. Образец оксида цинка находился при комнатной температуре и был сориентирован так, чтобы электромагнитные колебания световой волны от лазера и лампы накаливания имели составляющие вдоль оси роста пленки. Лазерный пучок фокусировался на поверхности пленки в пятно диаметром менее 100 мкм, что позволяло получать плотность мощности накачки порядка  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Совмещение светового и лазерного пятна на образце контролировалось с помощью оптического микроскопа. В качестве расщепителя пучка света (рис. 1) использовалась обычная стеклянная пластина. При регистрации спектров обращенного сигнала и люминесценции пленки использовались светофильтры КС-15 и СЗС-23, соответственно, — для удаления паразитных сигналов 2-го порядка двойного монохроматора МДР-6 в регистрируемых спектрах.

### 4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

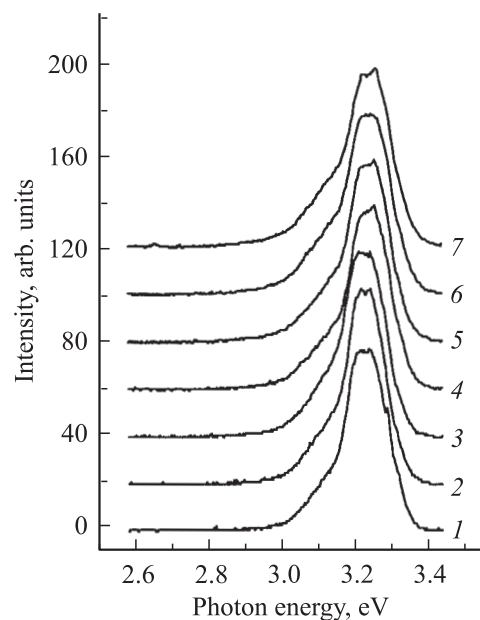
На рис. 2 приведен спектр ФЛ (кривая 1) исследуемых пленок ZnO, зарегистрированный при возбуждении лазером без дополнительной подсветки. Видно присутствие лишь экситонного пика с максимумом при 3.24 эВ с небольшим плечом в длинноволновой области при 3.12 эВ. Эти особенности спектра можно связать с излучательной рекомбинацией свободного и связанного на доноре экситона в ZnO [2,3].

Теперь одновременно с импульсным возбуждением азотным лазером направим на образец непрерывный по времени световой поток из сине-фиолетовой спектральной области с различной энергией фотона от 2.58

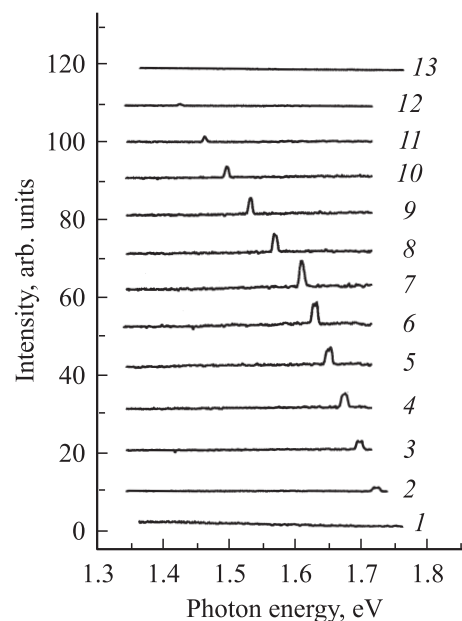
до 3.26 эВ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в регистрируемом сигнале имеется лишь сигнал фотолюминесценции пленки с максимумом 3.24 эВ и плечом при 3.12 эВ. При этом изменение спектрального положения непрерывной подсветки никак не сказывается на форме и интенсивности спектральных линий.



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции (1) и интенсивности сигнала обращения волнового фронта (2) пленки ZnO на сапфире. Температура измерений  $T = 300$  К.



**Рис. 3.** Спектры сигналов люминесценции и обращения волнового фронта пленки ZnO на сапфире в сине-фиолетовой спектральной области при энергии фотонов световой подсветки, эВ: 1 — 3.26, 2 — 3.18, 3 — 3.10, 4 — 2.95, 5 — 2.82, 6 — 2.69 и 7 — 2.58. Температура измерений  $T = 300$  К.



**Рис. 4.** Спектры сигнала обращения волнового фронта пленки ZnO на сапфире в красной спектральной области при энергии фотонов падающего света, эВ: 1 — 1.75, 2 — 1.72, 3 — 1.70, 4 — 1.67, 5 — 1.65, 6 — 1.63, 7 — 1.61, 8 — 1.57, 9 — 1.53, 10 — 1.49, 11 — 1.46, 12 — 1.42 и 13 — 1.39. Температура измерений  $T = 300$  К.

Гораздо интересней получается картина регистрируемого сигнала в красной спектральной области с энергией фотона, равной половине энергии излучательной рекомбинации экситона в оксиде цинка (рис. 4). В этом случае перед регистрирующим монохроматором МДР-6 ставился инфракрасный светофильтр КС-15, который не пропускал не только рассеянный свет лазера 337.1 нм, но и сигнал люминесценции пленки ZnO. Это делалось для зарезания возможной в монохроматоре 2-го порядка линии люминесценции. Мы видим, что при световой подсветке с энергией фотона 1.75 эВ (рис. 4, кривая 1) в красной области спектра отсутствует какой-либо обращенный сигнал. Однако при приближении энергии фотона к половине экситонной составляющей  $3.24/2 = 1.62$  эВ, появляется узкий спектральный пик обращенной световой волны, энергетическое положение которого совпадает с энергией падающих на образец фотонов. Метод регистрации сигнала говорит также о том, что он в отличие от падающей волны имеет импульсный характер с частотой возбуждающего лазера. Спектральная полуширина сигнала ОВФ совпадает с шириной падающей световой волны, а интенсивность обращенной волны зависит от ее спектрального положения.

На рис. 2 (кривая 2) построена зависимость интенсивности обращенной волны в максимуме от его спектрального положения. Видно, что, как и на рис. 4, сигнал ОВФ имеет максимальную интенсивность при энергии падающих фотонов 1.61 эВ, почти совпадающей

с половиной энергии экситонного пика ФЛ. При этом на кривой 2 (рис. 2) заметно характерное плечо в длинноволновой области, аналогичное плечу на кривой фотолюминесценции (кривая 1).

Отметим, что согласно вышеприведенным теоретическим выкладкам для сред с квадратичной оптической нелинейностью может возникать обращение волнового фронта при энергии фотонов падающего света, равной половине энергии экситонных колебаний (3). При этом интенсивность обращенной волны пропорциональна интенсивности падающего света и интенсивности экситонной волны. В нашем случае интенсивность падающего красного света практически постоянна в исследованном спектральном диапазоне 1.4–1.7 эВ. Поэтому спектральная кривая интенсивности сигнала ОВФ повторяет кривую экситонной интенсивности (рис. 2, кривые 2 и 1 соответственно), а сам процесс происходит лишь в момент образования большой плотности экситонов в полупроводнике. Поскольку время излучательной рекомбинации экситонов в пленках ZnO при комнатной температуре составляет порядка пикосекунды, экситонные колебания существуют лишь в момент действия лазерного импульса накачки. Следовательно, ОВФ носит также импульсный характер, что подтверждается регистрацией переменного сигнала на частоте следования импульсов лазера в наших исследованиях. Ввиду ярко выраженной спектральной зависимости интенсивности пика обращенного сигнала (рис. 2, кривая 2) обнаруженный нами процесс не может быть рассеянием непрерывного света на поликристаллических зернах пленки ZnO, а сигнал чисто геометрического отражения света от поверхности образца не попадал в регистрирующую систему.

## 5. Заключение

Таким образом, теоретически предсказан (3) и экспериментально исследован процесс обращения волнового фронта световой волны, падающей на поверхность сильно возбужденной азотным лазером пленки ZnO. Показано, что ОВФ происходит при энергиях падающих фотонов, равных половине энергии излучательной рекомбинации экситона. Следовательно, можно сказать, что в данном случае обращение волнового фронта происходит на экситонных состояниях полупроводниковой пленки. Если учесть, что лазерное излучение при зона-зонном возбуждении поглощается в субмикронном (0.1 мкм) поверхностном слое [8], то легко получить высокую плотность экситонов при накачке полупроводника импульсным азотным лазером. При этом для обращения света возможно использование именно тонких пленок ZnO, обладающих высокими кристаллическим и люминесцентным качествами. В нашем случае практически вся энергия лазерной накачки переходила в экситонные колебания оксида цинка, на которых и происходит процесс ОВФ.

Обнаруженный нами механизм ОВФ в полупроводниковой среде существенно отличается от процесса четырехволнового смешения на встречных пучках в оптически нелинейной среде [6]. Там также происходит ОВФ сигнальной волны, но среда должна быть прозрачной для всех пучков света и обладать кубической оптической нелинейностью. Из-за малой величины кубической оптической восприимчивости [7] эффективность обращения света невысока и требуется большой объем нелинейной среды. В нашем случае полупроводник непрозрачен для волны накачки и возможно использование тонких слоев. Зеркала же обращенного волнового фронта для полного восстановления фазы в обращенной волне должны быть как раз оптически тонкими, т.е. порядка длины волны света, что возможно лишь в нашем случае.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект № 2002-0796).

## Список литературы

- [1] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park. *J. Cryst. Growth*, **181**, 165 (1997).
- [2] Ji. Chen, T. Fujita. *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, L203 (2002).
- [3] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Л. Бартхоу, П. Беналул. *ФТП*, **36** (6), 741 (2002).
- [4] P.A. Belanger, A. Hardy, A.E. Seigman. *Appl. Optic*, **19**, 602 (1980).
- [5] J.F. Lam, W.P. Brown. *Optics Lett.*, **5**, 61 (1980).
- [6] D.M. Bloom, G.C. Bjoklund. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 592 (1977).
- [7] Ф. Качмарек. *Введение в физику лазеров* (М., Мир, 1981).
- [8] W. Hirschwald. *Zinc oxide: Current topics in materials science* (North-Holland Publishing Company, 1981).
- [9] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Л.Н. Матвеева. *Микроэлектроника*, **31**, 227 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Inversion of wave-front upon optically excited ZnO surface

A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov

Institute for Microelectronics Technology  
of Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia