

УДК 621.315.592

Обращение волнового фронта при мощном импульсном оптическом возбуждении ZnO

© А.Н. Грузинцев[†]

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 17 марта 2008 г. Принята к печати 31 марта 2008 г.)

Теоретически и экспериментально показана возможность обращения светового волнового фронта (ОВФ) в возбужденной полупроводниковой среде. На порошке и кристаллах ZnO при комнатной температуре и накачке импульсным азотным лазером впервые обнаружено обращение света при ступенчатом изменении диэлектрической проницаемости среды во время перехода Мотта. Исследованы зависимости интенсивности и спектрального состава сигнала ОВФ от угла его регистрации. Предлагается объяснение эффекта: взаимодействие световых и электронно-дырочных плазменных колебаний в полупроводниковой среде.

PACS: 78.55.Nx, 85.60.Jb, 71.35.-y

1. Введение

Широкозонный ($E = 3.37$ 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 550 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]. В этом случае происходило усиление света при излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в сильно возбужденном оксиде цинка при мощном лазерном импульсном возбуждении. Особый интерес изучение сильно возбужденных полупроводников представляет в последние годы в связи с явлением оптической бистабильности. Это связано с тем, что межчастичные взаимодействия (электронов, дырок, экситонов) в кристалле приводят к существенной перестройке энергетического спектра полупроводника, обуславливающей большие нелинейности его оптических свойств. Данные механизмы нелинейности оптических свойств характеризуются в прямозонных полупроводниках субнаносекундными временами релаксации нелинейных изменений. Это обстоятельство выгодно отличает их от тепловых механизмов и позволяет надеяться, что созданные на их основе бистабильные элементы будут иметь субнаносекундные времена переключения.

Особый интерес вызывает такое нелинейное явление, как обращение волнового фронта (ОВФ) световой волны в возбужденной среде. Применение зеркал, обращающих волновой фронт в газовых лазерных резонаторах, рассматривали ряд авторов [4–6]. Достоинства такого типа зеркал состоят в том, что резонатор может самонастраиваться и ОВФ может 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 ОВФ использовались мощности накачки порядка $1.6 \cdot 10^7$ Вт/см², а мощность отраженной волны составляла примерно $2 \cdot 10^{-3}$ от мощности сигнальной волны (коэффициент отражения зеркала). Во всех выше указанных вариантах для обращения волнового фронта используется процесс трехволнового смешения в нелинейном кристалле или газообразной среде. Из-за этого зеркала ОВФ имеют большой объем, малый коэффициент отражения и не применимы для довольно миниатюрных полупроводниковых лазеров. В работе [7] теоретически и экспериментально показана возможность резонансного ОВФ в возбужденной полупроводниковой среде. На эпитаксиальных пленках ZnO при накачке азотным лазером было обнаружено обращение света для энергии фотонов, равной половине энергии излучательной рекомбинации свободных экситонов. Было предложено объяснение данного эффекта ОВФ: квадратичное взаимодействие световых и экситонных электромагнитных колебаний в возбужденной полупроводниковой среде.

В данной работе обнаружен и исследован эффект нерезонансного обращения волнового фронта электромагнитных волн на временной модуляции диэлектрической постоянной в сильно возбужденном ультрафиолетовым импульсным лазером оксиде цинка. В этом случае происходит процесс отражения временной составляющей электромагнитных колебаний, вероятность которого довольно велика при временных изменениях (например, в процессе перехода Мотта) оптических параметров полупроводниковых материалов типа ZnO.

2. Теория

Рассмотрим распространение света в полупроводниковой среде, диэлектрическая ϵ (или магнитная μ) проницаемость которой в какой-то момент времени $t_0 = 0$

[†] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (495)9628047

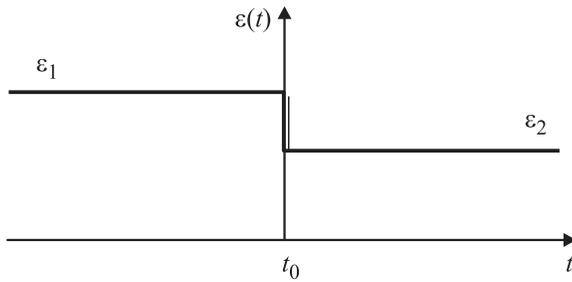


Рис. 1. Изменение диэлектрической проницаемости среды под действием лазерного импульса в момент времени $t_0 = 0$.

плавно или ступенчато (рис. 1) изменяется от величины ε_1 до величины ε_2 . Вообще говоря, два фундаментальных явления могут изменять оптические свойства полупроводника под действием мощного импульса лазера с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны и при концентрации возбуждаемых электронно-дырочных пар, близкой к порогу Мотта. Во-первых, это перенормировка электронного спектра вследствие экранирования кулоновского взаимодействия. Вторым важным явлением является возникновение плазменных колебаний и их взаимодействие с оптическими фононами, которое приводит к перенормировке фононного спектра — образованию смешанных фонон-плазменных мод. Изменение оптических постоянных различных полупроводников под действием мощных лазерных импульсов наблюдалось методами фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света. При этом характерные времена изменений находились в пикосекундном диапазоне.

Уравнения Максвелла световой волны в полупроводниковой среде (рис. 1) принимают вид волнового уравнения [8]:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{d^2 \mathbf{E}}{dt^2} = 0, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}(x, t)$ — волновой вектор электрического поля световой волны, а $\varepsilon(t)$, μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости среды, c — скорость света. Для простоты будем искать решение волнового уравнения в виде однородных волн, движущихся вдоль оси X : $E = E_0 \exp(i\omega t - ikX)$. При этом будем рассматривать изменение во времени амплитуды и частоты электромагнитной волны в какой-либо фиксированной точке пространства $X = 0$. Тогда волновое уравнение (1) для временной составляющей $E(\omega, t)$ световой волны после дифференцирования в Лапласиане примет вид

$$\frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{k^2 c^2}{\varepsilon \mu E} = 0. \quad (2)$$

Здесь от времени зависит также диэлектрическая проницаемость, изменяющаяся по ступенчатому закону в момент времени $t_0 = 0$ перехода Мотта в полупроводниковой среде (рис. 1). Пусть до перехода (при $t < t_0 = 0$) диэлектрическая проницаемость была ε_1 , и тогда решение уравнения (2) имеет вид

$$E_1 = \exp(i\omega_1 t),$$

где

$$\omega_1 = \frac{kc}{(\varepsilon_1 \mu)^{1/2}}.$$

После изменения диэлектрической проницаемости среды (при $t > t_0 = 0$) решение уравнения (2) следует искать в виде суммы двух волн другой частоты:

$$E_2 = A \exp(i\omega_2 t) + B \exp(-i\omega_2 t),$$

где

$$\omega_2 = \frac{kc}{(\varepsilon_2 \mu)^{1/2}}.$$

Постоянные A и B определяются из условия непрерывности световой волны и ее производной при $t_0 = 0$ (рис. 1). Это дает соотношения

$$1 = A + B, \quad \omega_1 = \omega_2 A - \omega_2 B. \quad (3)$$

В результате имеем выражения для амплитуд прошедшей и отраженной волны:

$$A = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2\omega_2} \quad \text{и} \quad B = \frac{\omega_2 - \omega_1}{2\omega_2}. \quad (4)$$

Таким образом, после переключения диэлектрической проницаемости среды световая волна в ней с учетом пространственной части имеет вид

$$E_2 = A \exp(i\omega_2 t - ikX) + B \exp(-i\omega_2 t - ikX), \quad (5)$$

где $\omega_2 = kc/(\varepsilon_2 \mu)^{1/2}$, а постоянные A и B определяются выражением (4). При этом видно, что если первое слагаемое представляет волну, двигающуюся в положительном направлении оси X , то второе — дает обращенную волну, движущуюся навстречу первой. Происходит обращение волнового фронта света в среде с изменяющимися в момент падения возбуждающего лазерного импульса оптическими характеристиками. Если временных изменений оптических параметров $\varepsilon(t)$ среды нет (при малой интенсивности импульсного лазера или при непрерывном лазерном возбуждении), то ОВФ не происходит.

3. Эксперимент

В работе использовались монокристаллы и порошки ZnO, спрессованные в таблетки методом холодного прессования. Размер поликристаллических зерен в порошке составлял 3–5 мкм. Монокристаллы ZnO имели высокое кристаллическое качество, с осью роста, перпендикулярной исследованной поверхности. В спектре их люминесценции при комнатной температуре превалировал пик экситонного свечения с максимумом 384 нм. 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

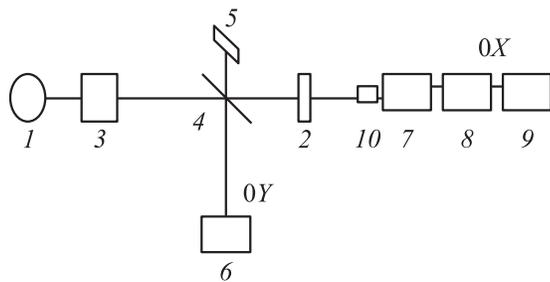


Рис. 2. Схема установки, использованной для обращения волнового фронта на порошке и кристалле оксида цинка: 1 — металлическое зеркало, 2 — линза, 3 — поглотитель, 4 — расщепитель пучка, 5 — образец ZnO, 6 — лазер ЛГИ-505, 7 — монохроматор МДР-6, 8 — фотоумножитель ФЭУ-79, 9 — система регистрации спектра и 10 — оптическое волокно. OX, OY — оси установки.

кристалле и таблетке порошка оксида цинка, показана на рис. 2. Здесь важно отметить, что поверхность образца была так сориентирована по отношению к падающему на образец лазерному лучу, чтобы геометрически отраженный свет не попадал в регистрирующий монохроматор МДР-6. При этом расположенные на вертикальной оси OY возбуждающий лазер (6) и образец (5) были закреплены неподвижно, а все приборы на горизонтальной оси OX вплоть до оптического волокна (10) могли вращаться вместе с осью вокруг образца ZnO. Это позволяло для каких-то углов регистрировать сигнал ОВФ вместе с фотолюминесценцией, а для других — только люминесценцию образца. В последнем случае луч ОВФ (а значит, и луч возбуждающего лазера) выходил за пределы расщепителя пучка (4) и не попадал в регистрирующую систему. Коэффициент пропускания поглотителя (3) изменялся от нуля до 0.1 в зависимости от того, происходило измерение сигнала ОВФ или его сравнение с величиной возбуждающего лазерного импульса. Система регистрации спектра была настроена на частоту 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 лазерной и световой волн имели составляющие вдоль оси роста кристалла. Лазерный пучок на поверхности таблетки или кристалла был не сфокусирован и имел форму пятна диаметром около 1 мм, что позволяло получать плотность мощности накачки порядка 10^6 Вт/см². Совмещение сигнала ОВФ (и люминесценции) и лазерного пятна (от зеркала 1) на оптоволокне (10) контролировалось с помощью оптического микроскопа и оптической юстировкой достигалась максимальная величина сигналов. В качестве расщепителя света (рис. 2) использовалась обычная тонкая кварцевая пластина. При регистрации спектров обращенного сигнала и люминесценции образцов ZnO использовалось многомодовое оптическое волокно с диаметром сердцевины 400 мкм, изготовленное из ультрафиолетового кварца и сопряженное с двойным

монохроматором МДР-6. Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.1 нм.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены спектры ФЛ исследуемых порошков (кривая 1) и монокристаллов (кривая 2) ZnO, зарегистрированные при максимальной интенсивности возбуждения лазером. Видно присутствие лишь экситонного пика с максимумом 384 нм с небольшим плечом в длинноволновой области при 400 нм, особенно заметным на спектре люминесценции монокристалла. Эта особенность спектра смещена относительно линии фоновонного повторения экситона в длинноволновую сторону и ее можно связать с излучательным распадом экситона и рождением кванта смешанной фонон-плазменной моды ZnO [2,3]. Такое предположение согласуется и с тем фактом, что при увеличении плотности возбуждения это плечо смещается в длинноволновую область спектра. Именно на излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в оксиде цинка нами была получена лазерная генерация при возбуждении импульсным азотным лазером [3]. В общем случае переход Мотта — от газа свободных экситонов к ЭДП — в возбужденном полупроводнике возникает при концентрации свободных электронов N , удовлетворяющей соотношению $Na_B \gg 1$. Здесь $a_B = 1.4$ нм — радиус Бора для экситона в ZnO [9]. Получаем минимальную концентрацию электронов для начала перехода Мотта $N_0 = 10^{20}$ см⁻³, что реально достигается при используемых нами импульсах возбуждающего азотного лазера и проявляется в виде плеча излучательной рекомбинации ЭДП на спектрах ФЛ (рис. 3).

С другой стороны, переход Мотта в оксиде цинка при импульсном возбуждении должен приводить к периодическому изменению диэлектрической проницаемости и возникновению ОВФ падающего на образец лазерного

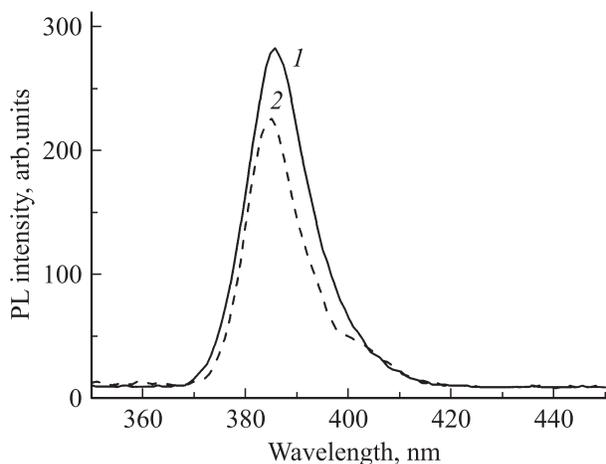


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции таблетки (1) и монокристалла (2) ZnO. Температура измерений $T = 300$ К.

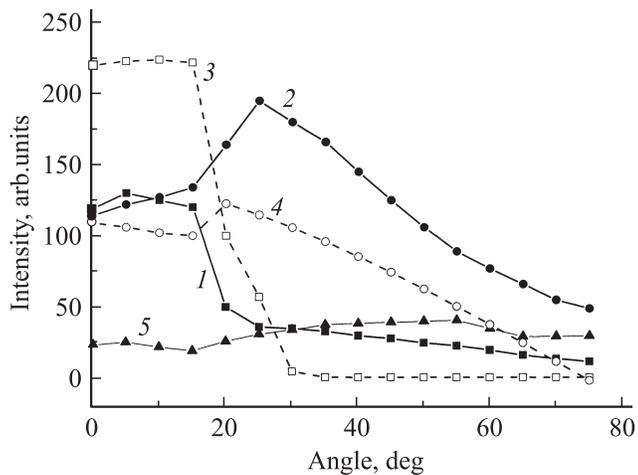


Рис. 4. Интенсивность сигнала люминесценции (2, 4) и сигнала ОВФ (1, 3) от таблетки (1, 2) и кристалла (3, 4) ZnO в фиолетовой спектральной области при длине волны люминесценции — 384 нм и ОВФ — 337.1 нм, в зависимости от угла регистрации (положения оси Ox). 5 — угловая зависимость интенсивности сигнала рассеянного гелий-неонового лазера от таблетки ZnO в красной спектральной области при длине волны 632.8 нм. Температура измерений $T = 300$ К.

излучения (согласно приведенным в разд. 3 соотношениям). Для регистрации одновременно сигналов ФЛ и ОВФ в схеме измерительной установки (рис. 2) поглотитель 3 ставился стопроцентным, а вся ось Ox вместе с расщепителем пучка 4 вращалась против часовой стрелки. На рис. 4 показана зависимость сигналов люминесценции (на длине волны 384 нм) и обращения волнового фронта (на длине волны 337.1 нм) от угла вращения φ для порошковой таблетки и кристалла оксида цинка. При этом угловое положение исследуемого образца и пучка падающего на него (вдоль оси Oy) азотного лазера (337.1 нм) не изменялось. Из рис. 4 видно, что для угла измерительной оси, большего 15° , происходят резкое падение сигнала ОВФ (кривые 1 и 3) и одновременное возрастание сигнала люминесценции (кривые 2 и 4) как для таблетки, так и для кристалла ZnO. Как раз для этого (и большего) угла луч возбуждающего азотного лазера начинает проходить не через расщепитель 4, а мимо него. Это значит, что одновременно обращенный световой луч не попадает уже в регистрирующую систему, расположенную на оси измерительных приборов 2-9 (рис. 2), хотя рассеянный свет лазера и люминесценция образца по-прежнему попадают туда. Более того, интенсивность азотного лазера уже не „резается“ частично расщепителем и сигнал регистрируемой ФЛ из-за этого даже увеличивается. Можно отметить также, что если сигнал ОВФ (регистрация при углах $\varphi < 15^\circ$) для кристалла почти в 2 раза больше, чем для таблетки, то сигнал рассеянного лазерного света (регистрация при углах $\varphi > 15^\circ$), наоборот, в несколько раз больше для таблетки ZnO (рис. 4, кривые 1 и 3). Это легко объяснить интенсивным диффузным рассеянием света на микрокристаллах порошка оксида цинка в таблетке.

Для проверки правильности полученных экспериментальных данных мы вместо азотного лазера использовали в схеме эксперимента гелий-неоновый лазер ЛГ-72. В данном случае красное излучение лазера (с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны) не вызывает образования электрон-дырочных пар в таблетке оксида цинка, приводящего к изменению диэлектрической проницаемости. Следовательно, ОВФ излучения лазера не должно происходить, о чем и свидетельствуют экспериментальные данные (рис. 4, кривая 5). В угловой зависимости сигнала мы видим лишь рассеянный лазерный свет, интенсивность которого слегка возрастает при углах более 15° , когда лазерный свет начинает проходить на образец вне стеклянной пластины — расщепителя света. Таким образом, для ОВФ необходимо именно изменение оптических постоянных среды под действием возбуждающего света, что и происходит под действием интенсивных импульсов азотного лазера. При этом, согласно соотношению (5), обращенная волна должна иметь несколько отличную частоту ω_2 по сравнению с частотой падающего азотного лазера ω_1 .

На рис. 5 приведены спектры сигналов ОВФ от таблетки и кристалла оксида цинка в сравнении с линией излучения азотного лазера, измеренной при этом же спектральном разрешении. В этом эксперименте, при измерении ОВФ для уменьшения вклада рассеянного лазерного света, линза 2 в схеме на рис. 2 убиралась. Это приводило к практическому занулению рассеивающего света и люминесценции, интенсивность которых падает по квадрату расстояния (около 50 см) от образца до регистрирующего оптического волновода. В то же время луч ОВФ имел вид лазерного параллельного пучка и его интенсивность не сильно изменялась при убиении линзы. Спектр возбуждающего лазера (рис. 5, кривая 3) измерялся при убиении вместе с линзой образца ZnO, но при этом ставился поглотитель 3 с конечным пропусканием 10%. Это позволило не только прописать спектр лазера, но и определить сравнением

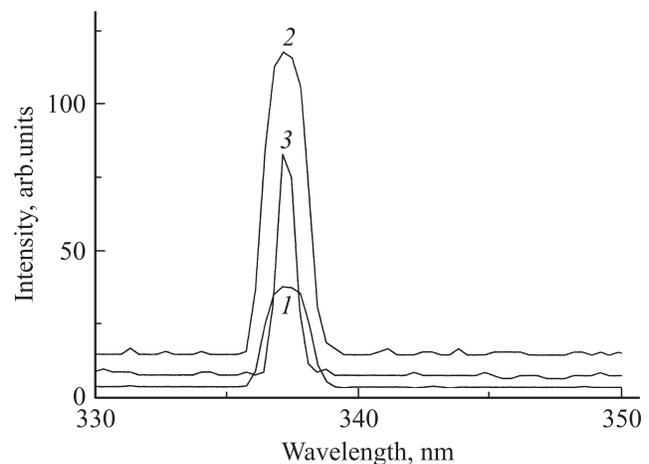


Рис. 5. Спектр сигнала ОВФ таблетки (1) и кристалла (2) ZnO, а также спектр падающего света азотного лазера (3), деленный на 50. Температура измерений $T = 300$ К.

интенсивности сигналов абсолютную величину эффекта ОВФ. Учитывая, что на рис. 5 кривая 3 приведена в масштабе 1/50, эффективность ОВФ на кристалле была получена равной 2.3%, а на таблетке — 0.8%. Это может быть связано с большей интенсивностью плеча в спектре ЭДП при 400 нм в кристалле по сравнению с таблеткой (рис. 3). Для перехода Мотта требуется именно газ свободных носителей, а не экситонов (линия 384 нм). Видно, что под действием лазерного импульса ЭДП в кристалле образуется больше, чем в таблетке, а значит и ОВФ должен происходить более интенсивно.

Остановимся подробнее на спектре сигналов ОВФ (рис. 5). Видно, что кривые 1 и 2 почти симметрично уширены в 2–3 раза по сравнению с линией азотного лазера. Из соотношений разд. 3 можно отметить, что сдвиг частоты сигнала ОВФ зависит от знака изменения показателя диэлектрической проницаемости в момент действия на среду возбуждающего импульса. Очевидно, что если на переднем фронте импульса этот знак будет иметь одно значение, то на заднем фронте импульса — другое. Следовательно, если частота сигнала ОВФ в первый момент сдвинется в одну сторону, то во второй — в обратную по сравнению с частотой лазера. Это проявится как раз в уширении спектра сигнала ОВФ.

5. Заключение

Таким образом, теоретически предсказан (5) и экспериментально исследован процесс обращения волнового фронта (ОВФ) световой волны, падающей на поверхность сильно возбужденной импульсным азотным лазером таблетки или кристалла ZnO. Показано, что ОВФ происходит при временных изменениях диэлектрической проницаемости оксида цинка в момент действия мощных импульсов возбуждающего лазера. При этом происходят образование множества электронно-дырочных пар и переход Мотта в полупроводниковой среде при энергиях падающих фотонов, больших ширины запрещенной зоны ZnO. В работе [10] показано, что необходимая для существенных изменений диэлектрической проницаемости концентрация свободных носителей в образце оксида цинка должна быть $\sim 10^{20}$ см⁻³. Она может обеспечиваться при этом как путем легирования полупроводника, так и посредством интенсивного оптического возбуждения (так называемое электронное легирование для нашего случая). Следовательно, можно сказать, что в данном случае обращение волнового фронта происходит на состояниях ЭДП полупроводникового образца. Если учесть, что лазерное излучение при зона–зонном возбуждении поглощается в субмикронном (0.1 мкм) поверхностном слое [9], то легко получить высокую плотность ЭДП при накачке полупроводника импульсным азотным лазером. При этом для обращения света возможно использование именно тонких пленок и порошков ZnO, обладающих высоким кристаллическим и люминесцентным качеством. Главное — возбуждающий импульс должен быть достаточно мощным и коротким

для сильного временного изменения диэлектрической проницаемости среды.

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.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 07-02-90000, 08-02-00187 и 07-02-92176).

Список литературы

- [1] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park. *J. Cryst. Growth*, **181**, 165 (1997).
- [2] J. Chen, T. Fujita. *Jpn. 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. Optics*, **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] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков. *ФТП*, **38**, 543 (2004).
- [8] Ф. Качмарек. *Введение в физику лазеров* (М., Мир, 1981).
- [9] W. Hirschwald. *Zinc oxide: Current topics in materials science* (North-Holland Publishing Company, 1981).
- [10] H. Fujiwara, M. Kondo. *Phys. Rev. B*, **71**, 075 109 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Inversion of wave-front by the powerful optical pulse excitation of ZnO

A.N. Gruzintsev

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The opportunity of inversion of wave-front (IWF) of the light in the excited semiconductor has been shown theoretical and experimental. The inversion of wave-front of the light for the changes of the medium dielectric function at the Mott transition was detected on the ZnO powder and crystal at room temperature by pulse nitrogen laser excitation. The dependences of the IWF signal intensity and spectral composition on the registration angle were investigated. This effect explanation was given: nonlinear interaction of the light and electron-hole plasma oscillations in the semiconductor.