

На правах рукописи

Туэрди Умайэр

**Резонансное одно- и двухфотонное взаимодействие
света с экситонами в квантовых точках CdSe/ZnS**

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников
Физического факультета Московского Государственного Университета
им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент Е.А. Жуков

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Н.Е. Сибельдин
кандидат физико-математических наук,
доцент О.А. Шалыгина

Ведущая организация: Московский инженерно-физический
институт (государственный университет)

Защита состоится 22 мая 2008г. в 17⁰⁰ час. на заседании Диссертационно-
го совета Д 501.001.70 в Московском Государственном Университете
им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, г. Москва, Ленинские горы, 1,
МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, конференц-зал Центра кол-
лективного пользования.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан « » апреля 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 501.001.70 МГУ
им. М.В. Ломоносова, доктор физико-
математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению природы нелинейных эффектов, возникающих при распространении мощных ультракоротких световых импульсов различной интенсивности в среде с полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) в условиях одно- и двухфотонного резонансного возбуждения основного экситонного состояния.

Актуальность работы. Актуальность темы диссертации заключается в следующем.

Во-первых. В настоящее время наиболее перспективными направлениями с точки зрения создания новых приборов и материалов с уникальными свойствами представляется разработка технологий создания новых полупроводниковых наноструктур и изучение их физических свойств. Постоянно возрастающий интерес именно к полупроводниковым наноструктурам в первую очередь, по-видимому, обусловлен существованием широкого спектра возможностей для управления свойствами полупроводников. Как известно, радикального изменения их свойств можно достичь путем варьирования состава полупроводниковых твердых растворов, изменения концентрации и типа примесей, изменением внешних условий – температуры, параметров освещения, напряженности внешних электрического и магнитного полей. Ограничение движения свободных носителей в одном или нескольких направлениях, приводящее к эффекту размерного квантования, открывает дополнительную возможность эффективного управления свойствами наноструктур путем изменения размеров.

Во-вторых. Для создания устройств, позволяющих управлять мощными световыми потоками светом необходимо иметь информацию о природе нелинейных эффектов в различных полупроводниковых средах. В квазиуменьренных структурах механизмы оптических нелинейностей изучены в малой степени. Поэтому представляется перспективным использование методов нелинейной лазерной спектроскопии для выяснения особенностей процессов взаимодействия мощных световых потоков с квантовыми точками в условиях резонансного возбуждения отдельных состояний в таких наноструктурах и генерации более чем одной электронно-дырочной пары на квантовую точку.

Цели работы.

1. Изучение особенностей проявления эффекта ограничения интенсивности света в квантовых точках CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного состояния мощными ультракороткими импульсами лазерного излучения.
2. Установление механизмов оптических нелинейностей, определяющих изменение расходимости лазерного пучка, прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в условиях одно- и двухфотонного резонансного возбуждения основного экситонного состояния мощными ультракороткими импульсами лазерного излучения.

3. Изучение особенностей резонансного однофотонного взаимодействия мощных ультракоротких импульсов лазера с экситонами в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые в квантовых точках CdSe/ZnS (коллоидный раствор в гексане) обнаружен эффект ограничения интенсивности света при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода мощными ультракороткими импульсами лазера.
2. При резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях оптического возбуждения обнаружено нелинейное увеличение поглощения, обусловленное не только двухфотонным поглощением, но и дополнительным поглощением двухфотонно возбужденными носителями.
3. Установлен немонотонным характер зависимости отношения энергии ультракоротких импульсов лазера, прошедших через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS, к энергии падающих импульсов от интенсивности возбуждения при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода квантовых точек. Такую зависимость можно объяснить обнаруженным увеличением расходимости лазерного луча, обусловленным явлениями самодефокусировки и дифракции при образовании канала прозрачности (стрип-эффект) в среде с сильным насыщением.

Практическая значимость работы обусловлена следующим. С одной стороны, в ней впервые получены новые научные результаты фундаментального характера, касающиеся практически важных с научной точки зрения процессов резонансного взаимодействия мощных световых импульсов с экситонами в полупроводниковых КТ. Полученные результаты, указывают на возможность дальнейших исследований, направленных на поиск новых эффективных способов управления оптическими свойствами полупроводниковых наноструктур.

С другой стороны, данные исследования приобретают дополнительное значение в свете возможного практического применения полупроводниковых наноструктур в приборах оптоэлектроники (активные среды лазеров, быстродействующие переключатели, ограничителей интенсивности света и т.д.).

На защиту выносятся следующие положения:

- Обнаруженное нелинейное увеличение поглощения мощных ультракоротких импульсов лазера в квантовых точках при двухфотонном резонансном возбуждении экситонов объяснено процессами двухфотонного поглощения и дополнительным поглощением двухфотонно возбужденными носителями.
- Впервые обнаружен эффект ограничения интенсивности мощных ультракоротких импульсов лазера, прошедших через кювету с коллоидным раствором

квантовых точек CdSe/ZnS, при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в этих наноструктурах.

- Установлен немонотонный характер зависимости отношения энергии ультракоротких импульсов лазера, прошедших через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS, к энергии падающих импульсов от интенсивности возбуждения при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода квантовых точек. Такую зависимость можно объяснить обнаруженным увеличением расходимости лазерного луча, обусловленным явлениями самодефокусировки и дифракции при образовании канала прозрачности (стрип-эффект) в среде с сильным насыщением.

Достоверность и надежность результатов.

Основные положения диссертации обоснованы экспериментально и теоретически. В работе достигнуто хорошее согласие полученных в эксперименте данных с выводами ряда опубликованных теоретических работ других авторов. Достоверность и надежность результатов обеспечивается проработкой инженерно-технического проведения экспериментов, подтверждается их воспроизводимостью. Результаты исследований опубликованы в авторитетных реферируемых журналах и докладывались на различных отечественных и международных конференциях и симпозиумах.

Апробация работы. Вошедшие в работу результаты докладывались на международных симпозиумах “Nanostructures: Physics and Technology” (Санкт-Петербург, 2006, Новосибирск, 2007), на международном Российско-Швейцарском семинаре “Excitons and Exciton Condensates in Confined Semiconductor Systems” (Москва, 2006), научной конференции «Ломоносовские чтения. Серия физическая» (Москва, 2006, 2007), международной конференции “Tenth International Meeting on the Optics of Excitons in Confined Systems” (Messina – Patti, Italy, 2007), VIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007), международной конференции “ICONO/LAT 2007” Minsk, Belarus.

Публикации и личный вклад автора.

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 3 работы в реферируемых журналах и 8 работах в сборниках трудов международных и российских конференций, перечень которых приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора состоит в разработке экспериментальной методики, проведении экспериментов и интерпретации их результатов, проведении расчетов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она содержит 90 страниц текста, включая 33 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 71 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована основная цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по свойствам экситонов в полупроводниковых КТ. При этом особое внимание уделено работам, в которых исследуются нелинейно-оптические свойства полупроводниковых квазинульмерных структур.

Во второй главе диссертации изложены результаты исследований особенностей нелинейных процессов, возникающих при поглощении в КТ CdSe/ZnS мощных ультракоротких импульсов лазера в условиях резонансного двухфотонного возбуждения основного оптического $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ перехода.

В первом параграфе главы приводится описание структуры исследуемых КТ и их характеристик, полученных из спектров пропускания, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции. Все результаты, вошедшие в диссертацию, получены при комнатной температуре на образце с концентрацией КТ CdSe/ZnS в гексане 10^{17} см^{-3} . Для изучения особенностей нелинейного поглощения и преломления света в

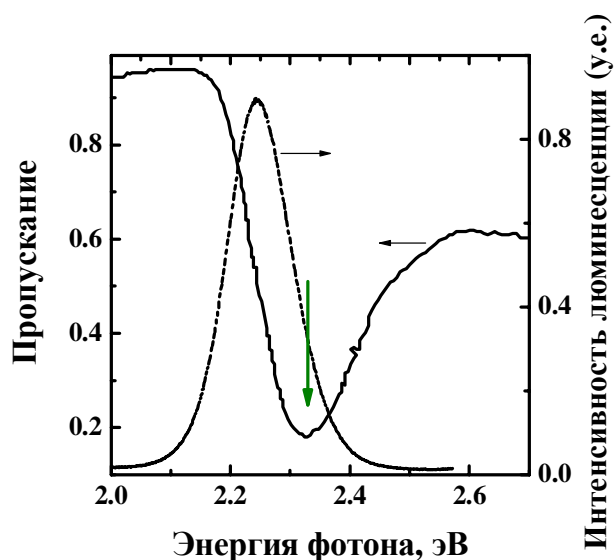


Рис.1 Спектры фотолюминесценции и пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnSe (при $T = 300 \text{ K}$). Вертикальной стрелкой указана суммарная энергия двух фотонов основной частоты и энергия фотона второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

$1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ (энергии минимума и определяемой дисперсией размеров КТ полуширины неоднородно уширенного спектра пропускания) с результатами теоретических зависимостей энергий размерного квантования КТ CdSe от их радиуса [1].

Стоксов сдвиг максимума спектра фотолюминесценции относительно максимума поглощения основного перехода КТ более чем на $\approx 80 \text{ мэВ}$ объясняется расщеплением основного дырочного уровня $1S_{3/2}(h)$ на два подуровня в результате электронно-дырочного обменного взаимодействия и кристаллического по-

глощения и преломления света в коллоидном растворе полупроводниковых КТ CdSe/ZnS в гексане при двухфотонном резонансном возбуждении основного перехода импульсами $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера ($\hbar\omega=1,165 \text{ эВ}$), или однофотонном резонансном возбуждении экситонов импульсами второй гармоники излучения того же лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, были подобраны образцы КТ подходящего радиуса.

На Рис.1 приведены спектры пропускания и фотолюминесценции исследуемого образца КТ. Радиус КТ $2,5 \pm 0,3 \text{ нм}$ определен из сравнения энергии основного электронно-дырочного перехода

ля и образованием, так называемых, темного и светлого экситонов [2]. Первый из них (с меньшей энергией) пассивен в оптическом поглощении и проявляется в люминесценции с участием фонона. Дырочное состояние с большей энергией связано с основным электронным состоянием $1S(e)$ дипольным взаимодействием, что обуславливает интенсивное поглощение.

Как видно на Рис.1, можно осуществить резонансное двухфотонное возбуждение КТ CdSe/ZnS излучением основной частоты лазера или резонансное однофотонное возбуждение излучением на удвоенной частоте (суммарная энергия двух фотонов или энергия фотона на удвоенной частоте лазера указана вертикальной стрелкой). При этом преимущественно возбуждаются КТ с радиусом 2,5 нм (переход $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$). В КТ, имеющих дискретный спектр энергии, однофотонные и двухфотонные оптические переходы разрешены между уровнями энергии, для которых $\Delta n = 0$ и $\Delta l = 0$ (n и l - главное и орбитальное квантовое число) и $\Delta n = 1$ и/или $\Delta l = 2$. Переходы с $\Delta l = 1$ разрешены только для процессов двухфотонного поглощения.

В следующем параграфе данной главы описан предложенный модифицированный метод измерения спектров возбуждения фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS. Метод основан на регистрации большого количества спектров фотолюминесценции при различных длинах волн возбуждающего излучения. Метод позволяет одновременно получать спектры возбуждения фотолюминесценции для любого подансамбля КТ различного размера из всего набора имеющихся наноструктур.

Далее в этой главе приводится схема экспериментальной установки и методика измерения нелинейного пропускания образца с квантовыми точками CdSe/ZnS при различных уровнях возбуждения.

Метод основан на сравнении отношения энергий отдельных ультракоротких импульсов (УКИ) цуга лазера на входе и выходе из кюветы с коллоидным раствором КТ. Для этого цуг импульсов разной интенсивности Nd³⁺:YAG-лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод (длительность отдельного импульса – 30 пс, период повторения импульсов – 7 нс), прошедший через кювету толщиной 1 мм с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS, и задержанная на 3 нс с помощью оптической линии задержки часть излучения (цуг импульсов) на входе в образец одновременно регистрировались фотоприемником (ФК-19), подключенном к скоростному осциллографу С7-19. В пределах ошибки измерения (± 5 пс) измеренная длительность отдельных импульсов цуга постоянная.

Осциллограмма цуга падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в гексане импульсов в условиях двухфотонного возбуждения экситонов приведена на Рис.2.

Интенсивности цугов, прошедшего и падающего излучения, выровнены с помощью нейтральных светофильтров для того, что бы их можно было наблюдать на одной осциллограмме. Как видно из рисунка, при увеличении интенсивности возбуждения наблюдается значительное нелинейное уменьшение амплитуды прошедших импульсов. Что, по-видимому, возникает из-за нелинейного изменения поглощения коллоидного раствора квантовых точек.

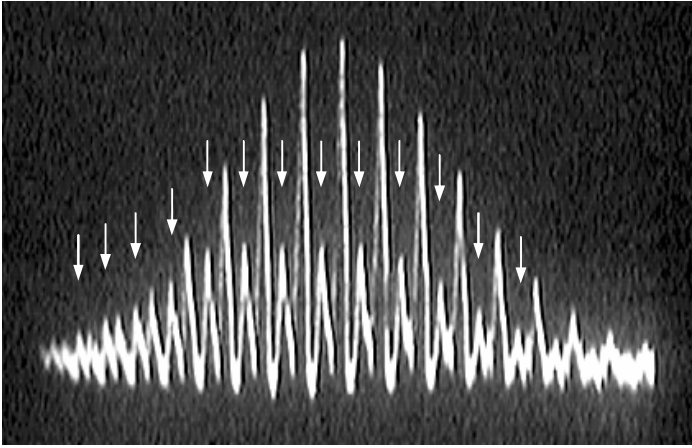


Рис.2. Осциллограмма цугов импульсов лазера падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного состояния. Стрелками указаны импульсы на выходе из кюветы

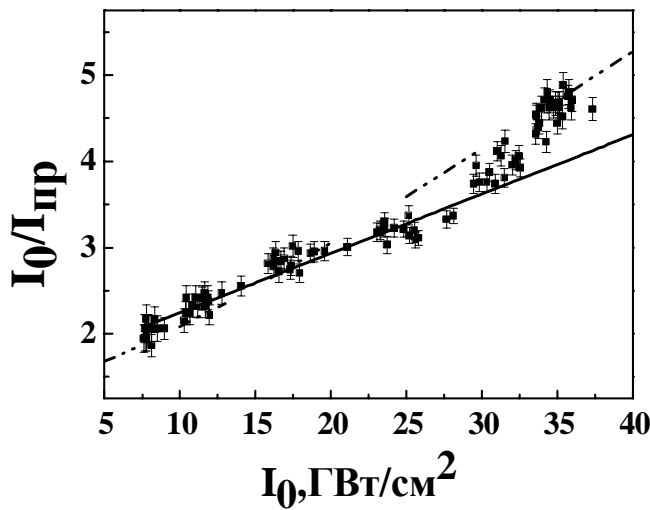


Рис.3 Зависимость I_0/I от I_0 , где I и I_0 интенсивности прошедшего и падающего импульсов. Непрерывная прямая - аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (2), а пунктирная - с помощью выражения (4) (с учетом поглощения на двухфотонно возбужденных носителях).

$$\frac{I_0}{I} = \frac{e^{\alpha L}}{(1-R)^2} + \frac{\beta(e^{\alpha L} - 1)}{\alpha(1-R)} I_0 = A + \beta \cdot B \cdot I_0, \quad (2)$$

при $\alpha \rightarrow 0, B \approx L$.

Для падающих импульсов наибольшей амплитуды в центре цуга амплитуда прошедших импульсов практически одинаковая - наблюдалось выравнивание амплитуды ультракоротких импульсов света, прошедших через кювету с квантовыми точками.

Полученные осциллограммы позволили получить зависимость величины обратного пропускания (I_0/I) от интенсивности возбуждающих импульсов (I_0) (Рис.3). Зависимость имеет два выраженных участка. При $I_0 < 20$ ГВт/см² наблюдается практически линейный рост величины отношения I_0/I с увеличением возбуждения. При больших интенсивностях падающих импульсов величина обратного пропускания возрастает нелинейным образом. Можно полагать, что такое поведение зависимости на линейном участке обусловлено доминирующим двухфотонным поглощением. В простейшем случае изменение интенсивности плоской волны при нелинейном двухфотонном поглощении можно описать следующим уравнением [3,4]:

$$dI/dz = -\alpha I - \beta I^2, \quad (1)$$

где α и β - коэффициенты однофотонного и двухфотонного поглощения. Из (1) следует, что для кюветы с коллоидным раствором КТ толщиной L :

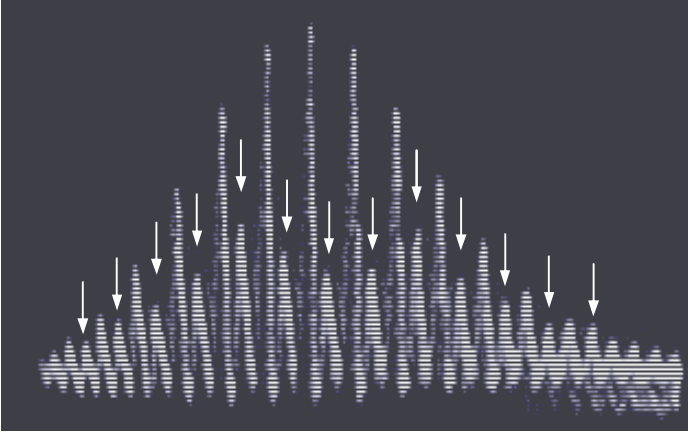


Рис.4. Осциллограмма падающего и прошедшего через образец с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnSe в гексане цугов импульсов при двухфотонном резонансе с основным экситонным состоянием в случае установленной диафрагмы.

10^{17} см^{-3} : $\beta = 0,8 \pm 0,2 \text{ см/ГВт}$; $\text{Im } \chi^{(3)} \equiv \beta c^2 n^2 / (32\pi^2 \omega) \cong 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$. Измеренное значение коэффициента двухфотонного поглощения в образце сопоставимо с величинами β в объёмном полупроводнике.

Нелинейное возрастание величины обратного пропускания с увеличением накачки при плотностях мощности возбуждающего излучения, превосходящих 25 ГВт/см^2 (Рис.3), может быть обусловлено дополнительным значительным поглощением света носителями, образовавшимися при двухфотонном поглощении.

При учете вклада в поглощение не только от связанных, но и от двухфотонно возбужденных электронов, поглощение лазерного излучения в образце можно описать следующим уравнением:

$$dI/dz = -\alpha I - \beta I^2 - \beta_H I, \quad (3)$$

где β_H - коэффициент, определяющий поглощение на двухфотонно возбужденных носителях, причем $\beta_H \propto N$ (N - концентрация двухфотонно возбужденных носителей). Таким образом, $\beta_H \propto N \propto I^2$. Решение уравнения (3) при пренебрежении линейным поглощением и при $\beta_H = \xi I^2$:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \beta L I_0 + \frac{\xi I_0}{\beta} \left[\ln \left(\frac{\beta + \xi I_0}{I_0} \right) - \ln \left(\frac{\beta + \xi I}{I} \right) \right]. \quad (4)$$

С помощью этого уравнения были аппроксимированы экспериментально полученные данные (Рис3, пунктирная линия). Как видно, полученная зависимость позволяет качественно объяснить отклонение от линейной зависимости. Расчет коэффициента поглощения на двухфотонно возбужденных носителях дает следующие значение $\xi = 0,004 \pm 0,0005 \text{ см}^3/\text{ГВт}^2$. Следует также отметить другие процессы, которые могут влиять на нелинейное поглощение в КТ.

В последнем выражении R – коэффициент отражения кюветы. Значение $e^{\alpha L} / (1 - R)^2 \approx 1,1$ было измерено с помощью спектрофотометра при слабом уровне возбуждения. Линейный участок зависимости на Рис.3 был аппроксимирован прямой (2). Угол наклона этой прямой позволяет определить коэффициент двухфотонного поглощения и мнимую часть нелинейной кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ для исследуемого образца коллоидного раствора с концентрацией КТ CdSe/ZnS

1) При большой концентрации двухфотонно возбужденных носителей может существенно изменяться время жизни и, соответственно, значение ξ в (4). 2) Как будет показано ниже, возникающая в образце дефокусировка лазерного луча, может приводить к изменению интенсивности возбуждения, и, соответственно, к изменению эффективности двухфотонного поглощения.

Для подтверждения предложенной модели, учитывающей линейное поглощение на свободных носителях, образовавшихся в результате двухфотонного возбуждения, проведен дополнительный эксперимент. Была обнаружена фотолюминесценция исследуемых точек при двухфотонном резонансном возбуждении. Это свидетельствует о значительном числе свободных носителей, образовавшихся при двухфотонном резонансном возбуждении экситонного перехода.

Как уже отмечалось выше (Рис. 2.), при относительно больших интенсивностях падающих на образец импульсов света амплитуды импульсов, прошедших через коллоидный раствор квантовых точек, практически одинаковые. Наблюдалось ограничение интенсивности импульсов света. При условии

$$I_0 \gg \frac{\alpha}{\beta(1-R)} (1 - e^{-\alpha L})^{-1} \quad (5)$$

Интенсивность прошедшего импульса не зависит от I_0 . Уровень ограничения определяется выражением

$$I_{np}^{\max} = \frac{\alpha(1-R)}{\beta(e^{\alpha L} - 1)} \quad (6)$$

Если линейное поглощение мало $\alpha L \ll 1$, то $I_{np}^{\max} \approx \frac{1-R}{\beta L}$. Из этого следует,

что интенсивность импульса на выходе из двухфотонно-поглощающей среды при увеличении интенсивности возбуждения может достигать уровня ограничения. В эксперименте эффект ограничения интенсивности света наблюдался при интенсивности импульсов, прошедших через кювету с квантовыми точками, ≈ 12 ГВт/см² (концентрация КТ 10^{17} см⁻³). Определенная из последнего выражения при $L=1$ мм, и $R=0,04$ величина β совпадает с ранее определенным значением, полученным из зависимости величины обратного пропускания от интенсивности возбуждающих импульсов (Рис.3.).

Третья глава диссертации посвящена результатам исследования нелинейного изменения показателя преломления в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS в гексане при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов. Для этого между кюветой с раствором квантовых точек в гексане и фотоприемником была установлена диафрагма. Ее диаметр был несколько меньше диаметра лазерного пучка на выходе из кюветы при малой интенсивности импульсов.

Осциллограмма цуга падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в гексане импульсов в этом случае приведена на Рис.4. Для наиболее интенсивных импульсов цуга было зарегистрировано относительное уменьшение их амплитуды. Причем, чем больше интенсивность им-

пульсов возбуждения, тем сильнее происходит относительное уменьшение его амплитуды. По мере уменьшения интенсивности падающих импульсов во второй половине цуга, амплитуды прошедших импульсов сначала увеличивались, а затем их поведение было аналогичным поведению первых импульсов цуга. Как было показано в Главе II, процесс двухфотонного поглощения не должен приводить к такому сильному уменьшению амплитуды прошедших импульсов. В лучшем случае возможно выравнивание амплитуды прошедших импульсов (эффект ограничения) для накачивающих импульсов максимальной интенсивности.

Значительное нелинейное уменьшение амплитуды прошедших через кювету с раствором квантовых точек импульсов при использовании диафрагмы вызвано увеличением расходимости пучка из-за нелинейного изменения показателя преломления квантовых точек Δn (явление самодефокусировки: $\Delta n < 0$) при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов. В результате чего, часть лазерного пучка ограничивается диафрагмой.

Тепловыми эффектами (изменением Δn за счёт изменения температуры образца), по-видимому, можно пренебречь из-за малого линейного поглощения образца на частоте возбуждения и использования для накачки квантовых точек ультракоротких импульсов лазера.

Нелинейное изменение показателя преломления может возникать как за счёт связанных электронов, так и за счёт двухфотонно возбуждённых носителей [5-7]:

$$\Delta n \equiv \Delta n^b + \Delta n^f \quad (7)$$

Нелинейное изменение показателя преломления связанных электронов $\Delta n^b = \mathcal{I}_0$, где $\gamma = 12\pi^2 \text{Re } \chi^{(3)} / cn_0^2$ (n_0 - коэффициент линейного преломления). Одновременно с этим происходит изменение показателя преломления, обусловленное двухфотонно возбуждёнными носителями, $\Delta n^f = \xi I_0^2$. Вклад различных процессов зависит от интенсивности возбуждающих импульсов. Вклад нелинейного показателя преломления Δn^f становится существенным при большой интенсивности возбуждающего лазерного импульса.

Нелинейное изменение пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (рис. 4.) при измерениях с использованием ограничивающей диафрагмы обусловлено двухфотонным поглощением и самодефокусировкой ($\Delta n < 0$). Процесс дефокусировки, по-видимому, доминирует. Уменьшение интенсивности излучения, прошедшего через диафрагму I , при высоких интенсивностях импульсов лазера на входе в кювету с коллоидным раствором КТ позволяет сделать вывод о том, что оба коэффициента $\gamma < 0$ и $\xi < 0$.

Для объяснения экспериментальных результатов (Рис.5) использовалась модель, позволяющая определить особенности распространения волнового фронта луча лазера в нелинейной среде с зависящим от интенсивности импульса лазера показателем преломления $n = n_0 - \mathcal{I} - \xi I^2$. В экспериментах использо-

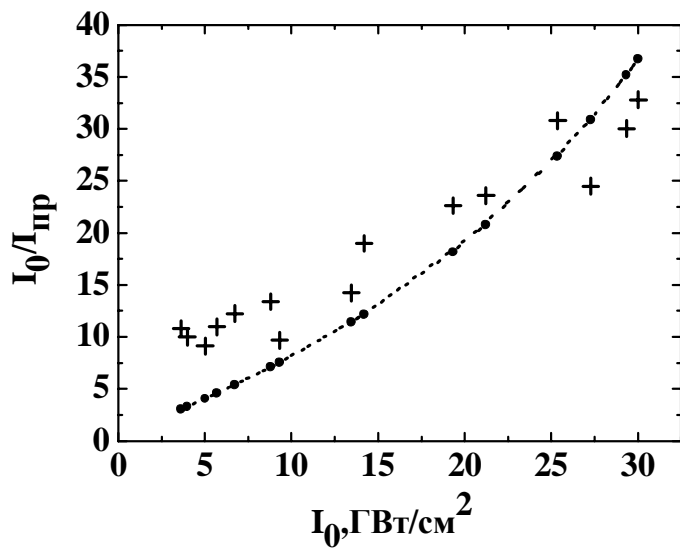


Рис.5. Сравнение экспериментальных данных (зависимость I_0/I от I_0) по измерению нелинейного изменения показателя преломления в квантовых точках CdSe/ZnS с результатами численного расчета (пунктирная линия) при двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода.

в предыдущий момент времени. Таким образом, распространение световой волны в нелинейной среде удалось описать с помощью рекуррентных формул.

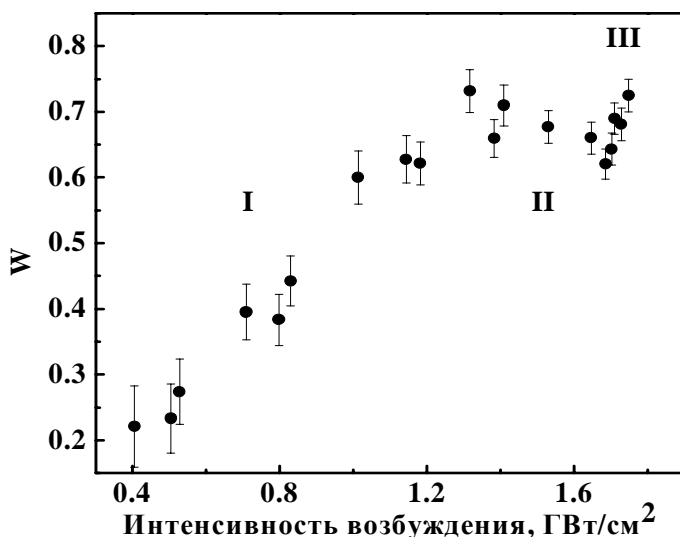


Рис.6. Зависимость величины отношения энергии прошедшего через раствор коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS в гексане импульса к энергии падающего импульса (W) от интенсивности однофотонного резонансного возбуждения.

коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS

в гексане. Все результаты, развивался режим одной поперечной моды лазера. Таким образом, луч лазера имел гауссово распределение интенсивности в поперечном сечении. Учитывалось изменение показателя преломления в нелинейной среде для разных участков волнового фронта и соответствующее изменение скорости распространения различных частей волнового фронта. Скорость распространения центральной части луча больше, чем на периферии, поэтому развивается процесс самодефокусировки. При расчёте форма и положение волнового фронта определялись его положением и формой. При расчёте учитывался также измеренный ранее коэффициент двухфотонного поглощения β КТ CdSe/ZnS. Рассчитанная зависимость I_0/I от I_0 согласуется с экспериментальными данными при $\gamma = -1,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с эрг}^{-1}$ ($\text{Re } \chi^{(3)} \cong -7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$) и $\xi = -2,0 \cdot 10^{-36} \text{ см}^4 \text{ с}^2 \text{ эрг}^{-2}$.

Четвертая глава включает в себя результаты исследования эффекта насыщения и явлений самовоздействия в условиях сильного насыщения при резонансном однофотонном возбуждении экситонов в

приведенные в данной главе, были получены на тех же квантовых точках, что и в предыдущих главах. Концентрация квантовых точек CdSe/ZnS в растворе составляла 10^{17} см^{-3} .

Была проведена серия измерений при различной интенсивности возбуждения наноструктур при однофотонном резонансном возбуждении в них основного перехода $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$. Если интенсивность возбуждения была сравнительно небольшой, излучение полностью поглощалось в кювете. По мере увеличения плотности мощности возбуждающих импульсов на входе в кювету с раствором квантовых точек число прошедших импульсов увеличивалось

На Рис.6. показана зависимость отношения энергии прошедших через рас-

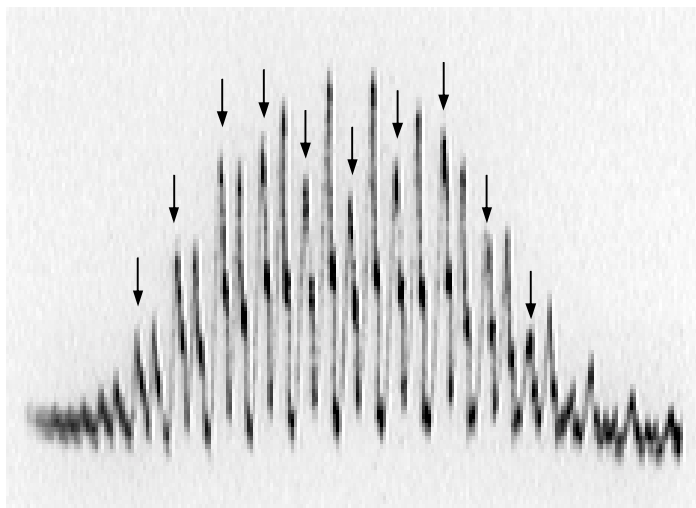


Рис.7. Оциллограмма импульсов лазера падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане в случае однофотонного резонансного возбуждения с диафрагмой. Стрелками указаны импульсы на выходе из кюветы.

квантовых точек.

Установлен немонотонным характер зависимости отношения энергии ультракоротких импульсов лазера, прошедших через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS, к энергии падающих импульсов от интенсивности возбуждения при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода квантовых точек (Рис.6.). Для выяснения природы такого поведения зависимости были проведены дополнительные эксперименты.

В первом из них перед фотоприемником устанавливалась диафрагма диаметром 1 мм. При этом для наиболее интенсивных импульсов цуга было зарегистрировано относительное уменьшение их амплитуды (Рис.7.). Причем для наиболее интенсивных импульсов это уменьшение было наибольшим. Следует отметить, что по мере уменьшения интенсивности падающих импульсов во второй половине цуга, амплитуды прошедших импульсов сначала увеличивались, а затем их поведение было аналогичным поведению первых импульсов цуга.

твор коллоидных квантовых точек импульсов к энергии падающих импульсов (W) от интенсивности однофотонного резонансного возбуждения. Результаты, приведенные на этом рисунке, взяты для нескольких цугов.

Плотность мощности возбуждения в этом случае была близка к максимальной. На Рис.6. представлены результаты только для импульсов первой половины цуга. Это сделано для того, чтобы исключить проявление эффекта фотозатемнения (photo-darkening). Его влияние возможно во второй половине цуга по мере увеличения дозы облучения

Во втором эксперименте было установлено, что при увеличении расстояния L между фокусирующей линзой (с фокусным расстоянием $F=25\text{мм}$) и кюветой с квантовыми точками с 18 мм до 23 мм (увеличении интенсивности возбуждения наноструктур) происходил сдвиг на 2 мм точки, где фокусируется излучение, прошедшее через кювету, в сторону от фокусирующей линзы.

Наблюдаемые особенности взаимодействия мощных ультракоротких импульсов лазера с экситонами в квантовых точках при резонансном однофотонном их возбуждении свидетельствуют о том, что по мере распространения мощных импульсов в среде, происходит увеличение расходимости лазерного пучка. Расходимость пучка может изменяться по двум причинам. 1) В растворе квантовых точек в гексане под действием мощного лазерного возбуждения изменяется коэффициент преломления среды. В результате этого наблюдается эффект самодефокусировки. 2) Изменение плотности мощности возбуждающих импульсов приводит к изменению диаметра наведенной в среде диафрагма (стрип-эффект). Как следствие этого, лазерный пучок дифрагирует различным образом.

Эффект «обдирания» (стрип-эффект) заключается в следующем [8,9]. При распространении в среде пучка гауссовой формы в случае большого поглощения и сильного насыщения пучок формирует для себя в среде канал прозрачности. Внутри такого канала поглощение мало в результате эффекта насыщения. На периферии пучка там, где интенсивность электромагнитного поля значительно меньше, чем в его центре, насыщение не столь значительно. Эта часть пучка будет поглощаться значительно больше. За счет этого по мере распространения в среде пучок будет значительно изменять свой поперечный профиль – края его становятся резкими. Принято говорить, что в этом случае в среде возникает наведенная распределенная жесткая диафрагма. На ней возникает дифракция френелевского типа, сопровождающая изменением профиля пучка на выходе из среды (образованием колец, колебаниями интенсивности на оси пучка, увеличением его диаметра).

Приведенные данные дают возможность утверждать, что при плотностях мощности возбуждающего излучения, достигаемых в эксперименте, доминирует эффект насыщения поглощения в полупроводниковых наноструктурах. Однако при высоких уровнях возбуждения начинают проявляться другие нелинейные эффекты (самодефокусировка и стрип-эффект).

Если при относительно малых уровнях возбуждения (участок I на Рис.6.) считать, что изменение размеров лазерного пучка в кювете не происходит, то представленную на Рис.6. зависимость можно рассматривать, как зависимость коэффициента пропускания образца от интенсивности возбуждения. В ряде работ такую зависимость удавалось описать в рамках модели насыщения двух-уровневой системы:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \frac{\alpha I}{1 + \frac{I}{I_{sat}^c}}, \quad (8)$$

где коэффициент поглощения α_0 характеризует линейные (независящие от I_0) потери в образце, α характеризует нелинейные потери,

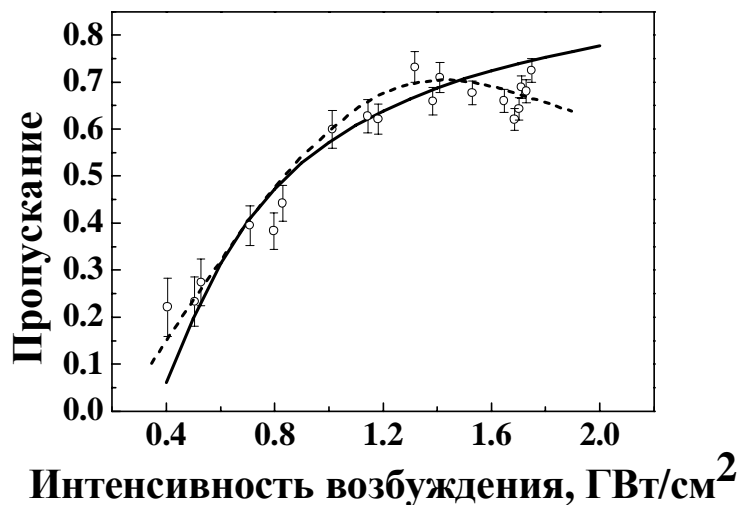


Рис.8. Измеренное (кружки) и рассчитанное с помощью уравнения (8) (непрерывная кривая) и с помощью уравнений (10) (штрихованная кривая) пропускание образца с квантовыми точками CdSe/ZnS в зависимости от интенсивности однофотонного резонансного возбуждения.

полученная экспериментальная зависимость. Как показано на Рис.8. с помощью этой модели достаточно хорошо описывается лишь первый ее участок.

Как показано в ряде работ [10,11], в полупроводниковых квантовых точках при высоких уровнях возбуждения (при фотовозбуждении более одной электронно-дырочной пары на квантовую точку) на их свойства сильное влияние оказывают Оже процессы. Такие процессы обусловлены многочастичными взаимодействиями в квантовых точках. Повышение их вероятности в квази-нульмерных структурах вызвано тем, что в квантовых точках малого размера фотовозбужденные носители находятся на близком расстоянии, их волновые функции начинают существенно перекрываться. При увеличении числа возбужденных электронно-дырочных пар в квантовой точке в результате Оже-процесса время жизни состояния уменьшается за счет эффективной безызлучательной рекомбинации.

Поэтому для описания процесса взаимодействия мощных лазерных импульсов с квантовыми точками при интенсивностях больших 1.3 ГВт/см^2 (участок II на Рис.б.), по-видимому, необходимо учесть зависимость времени жизни возбужденного состояния и, соответственно, параметра насыщения от уровня возбуждения. Уменьшение времени жизни возбужденного состояния с ростом интенсивности мощных ультракоротких импульсов света можно охарактеризовать с помощью дополнительного члена в параметре насыщения:

$$I_s = I_{sat}^c + \eta I_0^2, \quad (9)$$

I_{sat}^c - параметр (интенсивность) насыщения. I_{sat}^c определяет эффективность нелинейного поглощения. Параметр насыщения связан с сечением поглощения σ на частоте соответствующего квантового перехода и с временем жизни возбужденного состояния τ [3]: $I_s = 1/2\sigma\tau$.

В простейшем случае время жизни возбужденного состояния τ считается постоянным, и I_{sat}^c не зависит от интенсивности возбуждения. В рамках этого приближения с помощью решения уравнения (8) аппроксимируется

т.к. $I_s \propto \tau^{-1}$.

В результате этого выражение (8) записывается в следующем виде

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \frac{\alpha I}{1 + \frac{I}{I_{sat}^c + \eta I^2}}. \quad (10)$$

С помощью численного решения этого выражения была аппроксимирована экспериментальная зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS на первом и втором участках (Рис.8.).

К немонотонному характеру зависимости на Рис.6 и 7. при высоких уровнях возбуждения, по-видимому, могут привести также наблюдаемые эффекты самовоздействия: самодефокусировки и стрип-эффектом (strip effect), происходящих в условиях сильного насыщения поглощения. Увеличение поперечного размера лазерного пучка в результате изменения расходимости лазерного пучка, вызванного этими эффектами, приводит к уменьшению плотности мощности светового поля в среде. Это, в свою очередь, должно привести к уменьшению величины отношения энергии прошедшего через раствор коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS в гексане импульса к энергии падающего импульса (W) при высоких интенсивностях однофотонного резонансного возбуждения.

Таким образом, эффектами самовоздействия, наряду с эффектом уменьшения времени жизни возбуждаемого состояния, по-видимому, можно описать уменьшение величины отношения энергии прошедшего через раствор коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS в гексане импульса к энергии падающего импульса (W) при высоких уровнях однофотонного резонансного возбуждения на втором участке зависимости, представленной на Рис.6.

При плотностях мощности накачки превышающих 1.7 ГВт/см^2 (участок III на Рис.6.), пропускание образца снова начинает расти. При высоких уровнях возбуждения число электронов, получивших дополнительную энергию в результате Оже-процесса, может оказаться достаточным для насыщения состояния, на которое они переходят, тем самым, уменьшая эффективность Оже-процесса.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

- Обнаружен нелинейный рост поглощения мощных ультракоротких импульсов лазера коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS при двухфотонном резонансном возбуждении экситонов. Эффект объяснен процессами двухфотонного поглощения и дополнительным линейным поглощением двухфотонно возбужденными носителями.
- Впервые обнаружен эффект ограничения интенсивности мощных ультракоротких импульсов лазера, прошедших через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS, при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в этих наноструктурах. При больших уров-

нях возбуждения интенсивность прошедших импульсов становится постоянной и не зависит от интенсивности импульсов лазера на входе в кювету.

- Обнаружено увеличение расходимости мощного лазерного пучка, прошедшего через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS, при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов. Наблюдаемый эффект можно объяснить процессом дефокусировки, вызванным нелинейным изменением коэффициента преломления квантовых точек как за счет поглощения мощных ультракоротких импульсов света на связанных носителях, так и на двухфотонно возбужденных носителях.
- Предложен и реализован модифицированный метод измерения спектров возбуждения фотолюминесценции квантовых точек, основанный на регистрации большого количества спектров фотолюминесценции при различных длинах волн возбуждающего излучения. Метод позволяет одновременно получать спектры возбуждения фотолюминесценции для любого подансамбля квантовых точек различного размера из всего набора имеющихся квантовых точек.
- Установлен немонотонный характер зависимости отношения энергии ультракоротких импульсов лазера, прошедших через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS, к энергии падающих импульсов от интенсивности возбуждения при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода квантовых точек. Такую зависимость можно объяснить обнаруженным увеличением расходимости лазерного луча, обусловленным явлениями самодефокусировки и дифракции при образовании канала прозрачности (стрип-эффект) в среде с сильным насыщением.
- Обнаружен нелинейный сдвиг положения основного экситонного уровня в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS в гексане в низкоэнергетичную область спектра с увеличением температуры. Показано, что сдвиг экситонного уровня с температурой (в диапазоне от 23 до 50 °C) определяется не только изменением ширины запрещенной зоны (E_g), но и зависимостью от температуры энергии размерного квантования, обусловленной линейным расширением квантовых точек. Проведенные измерения позволили при рассмотрении вопросов резонансного взаимодействия мощных лазерных импульсов с экситонами в квантовых точках исключить из рассмотрения процесс теплового нагрева.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. V.S.Dneprovskii, D.A.Kabanin, V.L.Lyaskovskii, T.Wumaier and E.A.Zhukov “Nonlinear absorption and refraction of CdSe/ZnS quantum dots at two-photon resonant excitation” Pros. 14th Int. Symposium "Nanostructures: physics and technology". St.Peterburg, Russia, 2006, p. 142-143.
2. V.S.Dneprovskii, V.L.Lyaskovskii, T.Wumaier and E.A.Zhukov “Nonlinear absorption and refraction of CdSe/ZnS quantum dots at one- and two-photon resonant excitation of excitons” Abstracts of Russian-Swiss Seminar “Excitons and Exciton Condensates in Confined Semiconductor Systems”. Moscow, Russia, 2006, p. 18.

3. Е.А. Жуков, Д.А. Кабанин, В.Л. Лясковский, Т. Умайер «Нелинейное пропускание ультракоротких импульсов света квантовыми точками CdSe/ZnS при двухфотонном резонансном возбуждении», Сборник тезисов докладов, научной конференции «Ломоносовские чтения. Серия физическая» с.73-76, 2006.
4. В.С.Днепровский, Е.А.Жуков, Д.А.Кабанин, В.Л.Лясковский, А.В.Ракова, Т.Умайер «Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении» ФТТ т. 49, № 2, 352-356, 2007.
5. Т. Умайер, В.Л. Лясковский, Д.А. Кабанин, Е.А. Жуков, «Нелинейное поглощение и преломление света в квантовых точках CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов», Сборник тезисов докладов, научной конференции «Ломоносовские чтения. Серия физическая» с.52-55, 2007.
6. V.S. Dneprovskii, D.A. Kabanin, V.L. Lyaskovskii, T. Wumaier, E.A. Zhukov "Anomalous resonant nonlinear absorption of excitons in CdSe/ZnS quantum dots" Phys. Stat. Sol.(c), v.5, № 5, 2008.
7. V.S.Dneprovskii, D.A.Kabanin, V.L.Lyaskovskii, T.Wumaier, E.A.Zhukov "Nonlinear absorption and refraction of CdSe/ZnS quantum dots at two-photon resonant excitation of excitons". Phys. Stat. Sol.(c), v.5, № 5, 2008.
8. V.S. Dneprovskii, D.A. Kabanin, V.L. Lyaskovskii, T. Wumaier, and E.A. Zhukov "Anomalous saturation of CdSe/ZnS quantum dots: the effect of intensity dependent exciton lifetime" Pros. 15th Int. Symposium "Nanostructures:physics and technology ". Novosibirsk, Russia, 2007, p. 220-221.
9. В.С.Днепровский, Е.А.Жуков, Д.А.Кабанин, В.Л.Лясковский, Т.Умайер «Нелинейное поглощение и преломление квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов» VIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007). Сборник тезисов докладов, с.287.
10. В.С.Днепровский, Е.А.Жуков, Д.А.Кабанин, В.Л.Лясковский, Т.Умайер «Аномальное резонансное нелинейное поглощение экситонов в квантовых точках CdSe/ZnS» VIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007). Сборник тезисов докладов, с.288.
11. V.S. Dneprovskii, D.A. Kabanin, V.L. Lyaskovskii, T. Wumaier, and E.A. Zhukov "The peculiar nonlinear absorption of CdSe/ZnS quantum dots in the case of resonant excitation of excitons by ultrashort laser pulses". "ICONO/LAT 2007 ". Minsk, Belarus, p. 88.

Цитируемая литература.

- [1] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, and Al. L. Efros *J.Opt.Soc.Am.* **В 10**, 100-107 (1993).
- [2] M.Nirmal, D.Norris, M. Kuno, M.Bawendi, Al.L. Efros, M. Rosen, “Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728-3731 (1995).
- [3] Д.Н. Клышко. Физические основы квантовой электроники. Наука, М. (1986).
- [4] В.В.Арсеньев, В.С.Днепровский, Д.Н.Клышко, А.Н.Пеннин “Нелинейное поглощение и ограничение интенсивности света в полупроводниках”, *ЖЭТФ* **56**, № 3, 760-765 (1969).
- [5] B.L.Justus, R.J.Tonucci, A.D.Berry, “Nonlinear optical properties of quantum-confined GaAs nanocrystals in Vycor glass”, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3151-3153 (1992).
- [6] Лясковский В.Л. Кандидатская диссертация «Особенности взаимодействия мощных ультракоротких лазерных импульсов с экситонами в квантовых нитях и точках» Москва 2007.
- [7] A.A.Said, M.Sheik-Bahae, D.J.Hagan, T.H.Wei, J.Wang, J.Young, E.W. Van Stryland, “Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe” *J.Opt. Soc. Am.* **В 9**, 405-114 (1992).
- [8] В.Л.Дебров “Эффекты резонансного самовоздействия световых пучков” *Соросовский Образовательный Журнал*, **7**, № 5, 91-97 (2001).
- [9] V.L.Derbov, L.A.Melnikov, A.D.Novikov, S.K.Potapov, *J. Opt. Soc. Amer. B*, **7**, No. 6, 1076-1089, (1990).
- [10] Dneprovskii V.S., Efros Al.L., Ekimov A.I, Klimov V.I., Kudriavtsev I.A., Novikov M.G. “Time-resolved luminescence of CdSe microcrystals”, *Solid State Commun.*, **74**, 555-557 (1990).
- [11] V.Klimov, A.Mihkailovsky, D.McBranch, C.Leatherdale, M.Bawendi “Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots” *Science*, **287**, 1011-1014 (2000).