

На правах рукописи

Лясковский Владимир Леонидович

**Особенности взаимодействия мощных ультракоротких  
лазерных импульсов с экситонами в квантовых нитях и точках.**

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

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 В.Ю. Тимошенко  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
А.А. Максимов

Ведущая организация: Московский государственный институт  
электронной техники  
(технический университет).

Защита состоится 24 мая 2007г. в \_\_\_\_ час. на заседании Диссертационного  
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, аудитория 2-05<sup>а</sup> криогенно-  
го корпуса.

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

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2007г.

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

Г.С. Плотников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность работы.** Нелинейные оптические явления в квантовых точках (КТ) и квантовых нитях (КН) представляют интерес, как с точки зрения определения различных физических свойств наноструктур, так и с точки зрения их возможного применения в оптоэлектронике (оптические переключатели, ограничители интенсивности света, насыщающиеся поглотители для модуляции добротности и синхронизации мод лазеров и т.д.). Следует отметить, что именно изучение нелинейных оптических свойств КТ CdSe в стеклянной матрице позволило впервые обнаружить усиление и лазерную генерацию на квантовых точках [1].

При возбуждении полупроводниковых КТ ультракороткими импульсами (УКИ) лазера могут возникать два вида нелинейности, определяемые взаимодействием света со связанными и свободными электронами. При взаимодействии световых полей высокой напряженности со связанными электронами безынерционные (классические) нелинейности в прозрачной среде (квадратичные, кубические и т.д.), определяющие зависимость поляризации от амплитуды светового поля, ответственны за процессы генерации гармоник в квантовых точках, многофотонное поглощение, фокусировку и дефокусировку лазерного луча. Динамические, резонансные нелинейности, возникающие при возбуждении носителей за счет резонансного поглощения света в КТ, связаны с доминирующим эффектом заполнения состояний. При этом значительные нелинейные изменения коэффициентов поглощения и преломления в наноструктурах могут быть использованы для управления световым сигналом с помощью света, например, для создания оптических бистабильных систем.

В полупроводниковых КН структурах, в которых носители могут двигаться только в одном направлении, экситоны начинают доминировать в спектрах поглощения и люминесценции. В КН вследствие ограничения движения, уменьшается среднее расстояние между электроном и дыркой, что приводит к увеличению энергии их кулоновского взаимодействия и, таким образом, увеличению энергии связи экситонов. В типичных полупроводниковых КН размерное квантование может приводить к увеличению энергии связи экситона в несколько раз (до 20-30 мэВ [2]) по сравнению с соответствующим объемным полупроводником. Энергию связи экситона можно значительно увеличить, если заменить барьерный полупроводниковый материал КН на изолятор с малой диэлектрической проницаемостью. В такой системе «диэлектрическое усиление» экситонов связано с концентрацией кулоновской энергии взаимодействия электрона и дырки в диэлектрике (силовые линии электрического поля, соединяющие электрон и дырку, частично, а для тонких нитей в основном, проходят через диэлектрик). Диэлектрическая матрица, окружающая полупроводниковую наноструктуру способна также существенно повлиять на процессы релаксации и рекомбинации носителей и экситонов в самой КН или КТ из-за большого числа поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик [3, 4]. Таким образом, изучение полупроводниковых наноструктур, окруженных диэлектриком, привлекательно не только с точки зрения фундаментальных исследований особенностей электронных и экситонных свойств, но и из-за пер-

спективности их прикладного использования в электронике и оптоэлектронике: подбирая материал полупроводниковой наноструктуры и окружающей ее барьера, возможно в широких пределах менять положение экситонных уровней энергии в наноструктурах – осуществлять «инженерию кулоновского взаимодействия» [5].

### ***Цели работы.***

1. Изучение особенностей двухфотонного поглощения и нелинейного преломления в коллоидных КТ CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного состояния мощными УКИ лазерного излучения.
2. Установление механизмов инерционных оптических нелинейностей, определяющих пропускание коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в условиях однофотонного резонансного возбуждения основного экситонного состояния мощными УКИ лазерного излучения.
3. Исследование особенностей нелинейных оптических свойств полупроводниковых КН (CdSe) с диэлектрическими барьерами ( $Al_2O_3$ )

***Научная новизна работы*** заключается в следующем:

1. Обнаружено значительное резонансное увеличение нелинейной восприимчивости третьего порядка и увеличение коэффициента двухфотонного поглощения при двухфотонном резонансном возбуждении коллоидных КТ CdSe/ZnS, относительно значений этих величин в объемном полупроводнике.
2. Впервые обнаружено аномальное поведение нелинейного поглощения в коллоидных КТ CdSe/ZnS при высоких уровнях резонансного однофотонного возбуждения основного экситонного перехода мощными УКИ лазера – переход от уменьшения поглощения к увеличению поглощения с ростом уровня возбуждения – обусловленное уменьшением времени жизни возбужденного состояния экситонов при таких уровнях накачки.
3. Впервые при высоких уровнях оптического возбуждения в КН (CdSe) с диэлектрическим барьером ( $Al_2O_3$ ) обнаружена нелинейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от мощности накачки с ростом уровня возбуждения и изменение параметра «насыщения» на различных участках спектра, объясненные эффектом заполнения фазового пространства экситонов в КН различного диаметра.

***Научная и практическая ценность*** состоит в том, что в ней получен ряд новых результатов, важных для понимания процессов резонансного взаимодействия УКИ света большой интенсивности с экситонами в квантовых точках, процессов экситонной рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах, а также влияния процессов внутризонной релаксации носителей при их большой плотности на оптические свойства полупроводниковых наноструктур. Данные

исследования приобретают дополнительное значение в свете возможности широкого практического применения полупроводниковых наноструктур в приборах оптоэлектроники (активные среды лазеров, быстродействующие переключатели и т.д.).

***На защиту выносятся следующие положения:***

- Обнаруженное аномальное поведение нелинейного поглощения в коллоидных КТ CdSe/ZnS при однофотонном резонансном возбуждении экситонов мощными УКИ лазера – переход от уменьшения поглощения к увеличению поглощения с ростом уровня возбуждения – объяснено с помощью модели насыщения двухуровневой системы с уменьшающимся временем жизни возбужденного состояния при увеличении интенсивности накачки.
- Обнаруженное нелинейное изменение пропускания мощных УКИ лазера КТ CdSe/ZnS (коллоидный раствор в толуоле) при двухфотонном резонансном возбуждении основного экситонного перехода, объяснено двухфотонным резонансным поглощением и явлением самодефокусировки. Анализ экспериментальных результатов позволил разделить процессы самодефокусировки, определяемые безынерционным изменением показателя преломления за счет взаимодействия мощных импульсов света со связанными электронами и нелинейным изменением коэффициента преломления за счет поглощения двухфотонно-возбужденными носителями в КТ. Измеренное значение коэффициента двухфотонного поглощения  $\beta$  сопоставимо с величиной  $\beta$  в объемном полупроводнике. Измеренная величина нелинейной кубической восприимчивости третьего порядка  $\text{Re } \chi^{(3)}$  коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS на порядок и более превосходит значения кубической восприимчивости, как в толуоле, так и в объёмном полупроводнике, что объяснено резонансным увеличением нелинейной кубической восприимчивости в КТ.
- Обнаруженные изменения в спектрах люминесценции КН с диэлектрическим барьером CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких уровнях фотовозбуждения (асимметричное уширение, сопровождающееся сдвигом максимума спектра люминесценции в коротковолновую область спектра), нелинейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки («насыщение» интенсивности люминесценции), зависимость мощности насыщения от поперечных размеров КН и температуры образцов объяснены доминирующим эффектом заполнения фазового пространства экситонов в КН, зависимостью этого эффекта и, соответственно, мощности насыщения от борновской длины экситона и от времени его рекомбинации.

***Апробация работы.*** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах кафедры полупроводников Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; International Conference for Young Scientists and Engineers (IQEC/LAT-YS) (Moscow, Russia, 2002); Международной Конференции Студентов, Аспирантов и Молодых Ученых по Фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, Россия, 2003, 2005); 11<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (St.Petersburg, Russia, 2003, 2006); VII Российской конференции по физике полупроводников (Москва, Россия, 2005);

Научной конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, Россия, 2006); Russian — Swiss Seminar «Excitons and exciton condensates in confined semiconductor systems» (Moscow, Russia, 2006).

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах, перечень которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 91 наименования. Общий объем работы – 105 страниц машинописного текста, включая 31 рисунок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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

**В первой главе** представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию свойств экситонов и свободных носителей в полупроводниковых точках и нитях. Особое внимание уделено описанию оптических свойств экситонов в КТ и КН при высоких уровнях оптического возбуждения.

В §1 описаны эффекты размерного квантования и диэлектрического ограничения экситонов в полупроводниковых КТ и КН. Приведены работы, показывающие, что в таких полупроводниковых структурах вследствие эффекта размерного квантования происходит, существенное увеличение силы осциллятора экситонного перехода по сравнению с объемным полупроводником. В квазиодномерных полупроводниковых структурах проявляется аномально большая сила осциллятора на частотах экситонных переходов, и, как следствие этого, в спектрах поглощения и люминесценции доминируют экситонные переходы. Энергия экситонных состояний в полупроводниковых КН и КТ существенно зависит от соотношения значения диэлектрической постоянной окружающей их среды и полупроводника. В полупроводниковых КН при замене барьерного полупроводникового материала изолятором с диэлектрической проницаемостью меньшей, чем у полупроводника, происходит существенное увеличение энергии связи экситонов (эффект диэлектрического усиления экситонов [6]).

В §2 рассмотрены нелинейные процессы, возникающие в полупроводниковых КН и КТ при высоких уровнях возбуждения. В обзоре приводятся работы, в которых показано, что при высоких уровнях возбуждения в различных наноструктурах различные нелинейные процессы могут сосуществовать и конкурировать друг с другом. Так в квантовых нитях это: экранирование экситонов, заполнение фазового пространства экситонов, перенормировка ширины одномерной запрещенной зоны (уменьшение ее ширины с ростом уровня возбуждения). При этом процесс кулоновской экранировки в значительной степени подавлен. Это связано с тем, что процесс экранировки предполагает перераспределение носителей в образце. А в КН движение носителей ограничено по двум направлениям.

В §3 рассмотрены процессы, приводящие к возникновению в полупроводниках и полупроводниковых квантовых точках безынерционных (классических) нелинейностей, обусловленных взаимодействием световых полей высокой напряженности со связанными электронами. Рассмотрены процессы генерации гармоник в квантовых точках, многофотонное поглощение, фокусировка и дефокусировка лазерного луча.

В §4 описаны наиболее широко распространенные методы изготовления полупроводниковых квантовых нитей и точек. Основное внимание уделено методам, с помощью которых были изготовлены исследуемые в работе образцы: методу коллоидного синтеза квантовых точек и методу кристаллизации полупроводника в диэлектрическую матрицу оксида алюминия, на поверхности которого в результате электрохимического травления сформированы поры нанометрового размера.

**Вторая глава** включает в себя результаты исследований нелинейных оптических свойств коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонов мощными УКИ Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера.

Для изучения особенностей нелинейного поглощения и преломления света в коллоидном растворе полупроводниковых КТ CdSe/ZnS в толуоле при двухфотонном резонансном возбуждении основного перехода импульсами Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера ( $\hbar\omega=1,165$  эВ), работающего в режиме синхронизации мод, были подобраны образцы КТ подходящего радиуса, полученные методом коллоидного синтеза. Концентрация КТ в толуоле  $\approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

На рис.1 приведены спектры пропускания и люминесценции исследуемого образца КТ. Радиус КТ  $2,6 \pm 0,4$  нм определен из сравнения энергии основного электронно-дырочного перехода  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$  (энергии минимума и определяемой дисперсией размеров КТ полуширины неоднородно уширенного спектра пропускания) с результатами теоретических зависимостей энергий размерного квантования КТ CdSe от их радиуса [7]. Максимум спектра люминесценции сдвинут относительно максимума поглощения основного перехода КТ в область меньших энергий на  $\approx 50$  мэВ. Это объясняется расщеплением основного дырочного уровня  $1S_{3/2}(h)$  на два подуровня в результате доминирующего электронно-дырочного обменного взаимодействия и кристаллического поля и образования, так называемых, темного и светлого экситонов. Первый, из которых (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 вызывает интенсивное поглощение.

Как видно из рис.1, можно осуществить двухфотонное резонансное возбуждение КТ CdSe/ZnS (суммарная энергия двух фотонов указана вертикальной стрелкой) излучением основной частоты лазера. При этом преимущественно возбуждаются КТ с радиусом  $2,45$  нм (переход  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ) и с радиусом  $2,6$  нм (переход  $1P_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ). В КТ, имеющих дискретный спектр энергии,

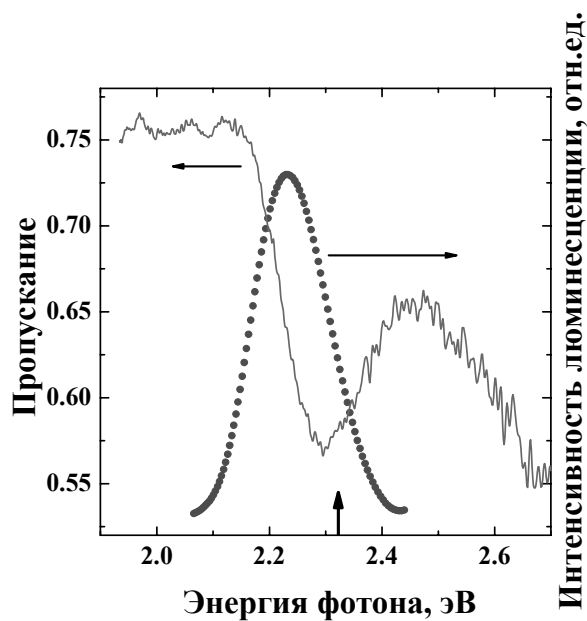


Рис.1 Спектры фотолюминесценции и пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnSe (при  $T = 300$  К). Вертикальной стрелкой указана суммарная энергия двух фотонов основной частоты и энергия фотона второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-лазера.

импульсов – 7 нс), прошедший через кювету толщиной 2 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 с помощью быстродействующего фотодиода ЛФД-2, подключенного к скоростному осциллографу С7-19. Выбор задержки в 3 нс определяется быстрой релаксацией носителей в КТ CdSe/ZnS (измеренное время их жизни не превышает 1 нс). В пределах ошибки измерения ( $\pm 5$  пс) измеренная длительность отдельных импульсов цуга постоянная (см. вставку на рис. 2.) Для измерения нелинейного изменения показателя преломления коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS между кюветой и фотоприёмником устанавливалась диафрагма. Измерение нелинейного (двухфотонного) поглощения осуществлялось при отсутствующей диафрагме, при этом всё излучение, прошедшее через кювету с коллоидным раствором КТ, попадало в фотоприёмник. Измеренные значения энергии импульсов цуга лазера на входе  $I_0$  и на выходе  $I$  из кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении и при отсутствующей диафрагме позволили получить зависимость  $I_0/I$  от  $I_0$  (рис.2). Так как энергия возбуждающего фотона в два раза меньше, чем энергия основного экситонного перехода, то можно считать, что увеличение величины отношения  $I_0/I$  с ростом  $I_0$  обусловлено двухфотонным поглощением. В случае нелинейного двухфотонного поглощения изменение интенсивности плоской волны описывается уравнением:

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 из-за смешивания валентных зон  $\Delta n = 1$  и/или  $\Delta l = 2$ . Переходы с  $\Delta l = 1$  (в частности, переход  $1P_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ) разрешены только для двухфотонных процессов поглощения.

Для измерения нелинейного пропускания КТ при резонансном двухфотонном возбуждении использовался метод, в котором сравнивались между собой отношения энергий отдельных УКИ цуга лазера на входе и выходе из кюветы с коллоидным раствором КТ. Для этого цуг импульсов разной интенсивности  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод (длительность отдельного импульса – 30 пс, период повторения



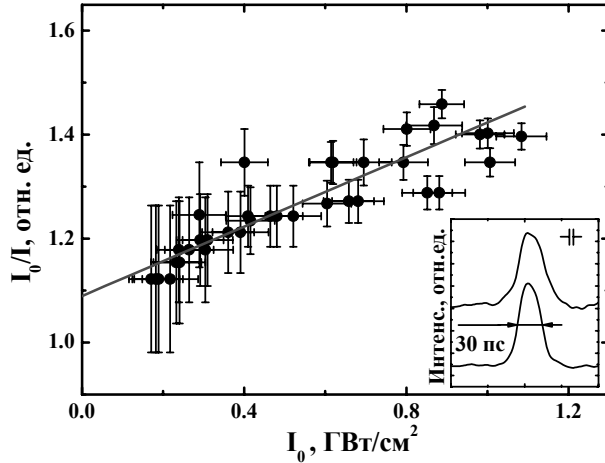


Рис.2 Зависимость  $I_0/I$  от  $I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  интенсивности прошедшего и падающего импульсов. Вставка: импульсы различных частот цуга (расстояние между ними 5 аксиальных периодов)

зависимость на рис.2 аппроксимирована прямой (2). Угол наклона этой прямой позволяет определить коэффициент двухфотонного поглощения и мнимую часть нелинейной кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  для исследуемого образца коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS с концентрацией  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ :  $\beta = 1,6 \pm 0,2 \text{ см/ГВт}$ ;  $\text{Im } \chi^{(3)} \equiv \beta c^2 n^2 / (32\pi^2 \omega) \cong 6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$ .

Использование диафрагмы, установленной между кюветой и фотоприёмником, позволяет измерить нелинейное изменение коэффициента преломления КТ. Диаметр диафрагмы равен диаметру прошедшего излучения при малых интенсивностях. Осциллограмма цуга падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в толуоле импульсов приведена на рис.3. Значительное нелинейное уменьшение амплитуды наиболее интенсивных импульсов из центральной части цуга, прошедших через образец, при использовании диафрагмы возникает из-за нелинейного изменения показателя преломления коллоидного раствора КТ  $\Delta n$  (явление самодефокусировки:  $\Delta n < 0$ ). Тепловыми эффектами (изменением  $n$  за счёт изменения температуры образца) можно пренебречь из-за малого линейного поглощения образца и использования ультракоротких импульсов лазера. Оцененная температура нагрева образца не превосходит нескольких градусов. Незначительное влияние тепловых эффектов подтверждается восстановлением пропускания (рис.3) для импульсов второй половины цуга (при уменьшении интенсивности импульсов на входе в кювету). Восстановление пропускания для импульсов второй половины цуга позволяет исключить также явление фотоиндуцированного поглощения (photodarkening effect), возникающее при больших дозах облучения.

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

где  $\alpha$  и  $\beta$  - коэффициенты однофотонного и двухфотонного поглощения. Из (1) следует, что для кюветы с коллоидным раствором КТ длиной  $L$  :

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

В последнем выражении  $R$  - коэффициент отражения кюветы. Значение  $e^{\alpha L} / (1-R)^2 = 1,09$  было измерено с помощью спектрофотометра при слабом уровне возбуждения. Экспериментальная

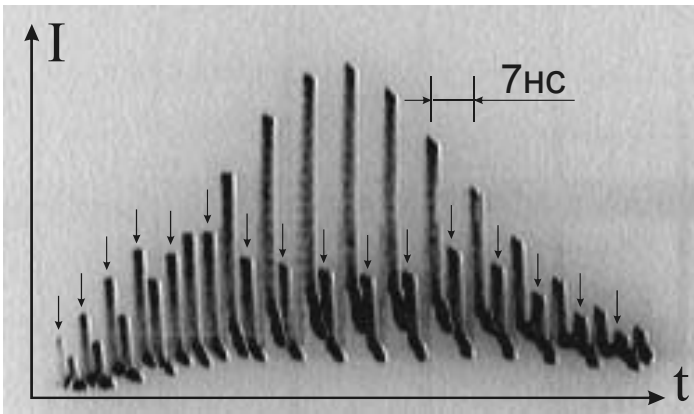


Рис.3 Осциллограмма падающего и прошедшего через образец с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnSe цугов УКИ первой гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (двухфотонное резонансное возбуждение). Стрелками отмечены импульсы, прошедшие через образец.

ной двухфотонно возбужденными носителями,  $\Delta n^f = \xi I_0^2$  может быть охарактеризована эффективной (динамической, инерционной) нелинейной восприимчивостью пятого порядка. Вклад нелинейного коэффициента преломления  $\Delta n^f$  становится существенным при большой интенсивности возбуждающего лазерного импульса. Суммарное изменение коэффициента преломления:

$$\Delta n = \gamma I_0 + \xi I_0^2 \quad (4)$$

Мы связываем нелинейное изменение пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (рис. 3) при измерениях с использованием диафрагмы перед фотоприёмником с двухфотонным поглощением и с самовоздействием ( $\Delta n < 0$ ). Процесс самовоздействия, по-видимому, доминирует. Резкое падение интенсивности импульса на выходе из кюветы (рис.3) не может быть объяснено двухфотонным поглощением. Как следует из (1) интенсивность импульса на выходе из двухфотонно поглощающей системы при увеличении интенсивности возбуждения может достигать лишь уровня ограничения (насыщения):  $I_{sat} = 1 / \beta L$ . Уменьшение интенсивности излучения  $I$  (при установленной диафрагме) наиболее интенсивных импульсов в центральной части цуга, прошедших через кювету с коллоидным раствором КТ, позволяет сделать вывод о том, что оба коэффициента  $\gamma < 0$  и  $\xi < 0$ , и доминирует процесс самодефокусировки.

Для сравнения экспериментальных результатов (рис.4) с результатами численного расчёта удобно сравнивать измеренную зависимость  $I/I_0 - k/I_0$  от  $I_0$  с вычисленной ( $k \equiv e^{\alpha L} / (1 - R)^2 = 1,09$ ). Использовалась модель, позволяющая определить особенности распространения волнового фронта луча лазера в нелинейной среде с зависящим от интенсивности импульса лазером показателем

Нелинейное изменение коэффициента преломления может возникать как за счёт связанных электронов, так и за счёт двухфотонно возбужденных носителей:

$$\Delta n \equiv \Delta n^b + \Delta n^f \quad (3)$$

Нелинейное изменение коэффициента преломления связанных электронов  $\Delta n^b = \gamma I_0$ , где  $\gamma = 12\pi^2 \text{Re} \chi^{(3)} / cn_0^2$ . В последнем выражении  $n_0$  - коэффициент линейного преломления,  $c$  - скорость света в вакууме. Часть нелинейного изменения коэффициента преломления, возникающая за счет рефракции, обусловленной

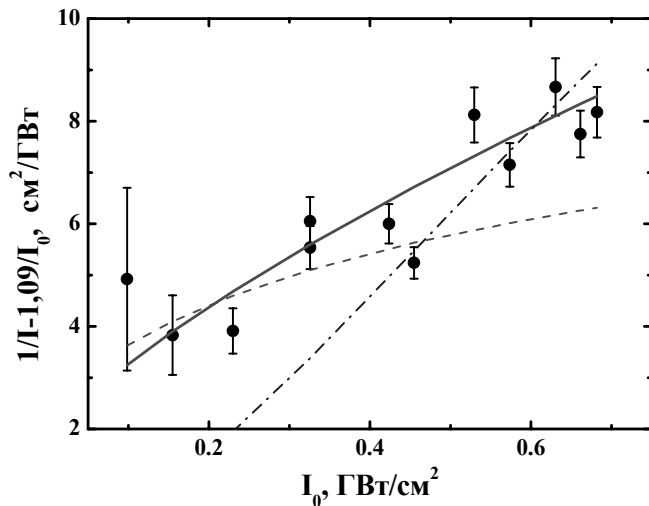


Рис.4 Результат обработки осциллограммы, приведенной на рис.3, с учетом линейной и квадратичной зависимости показателя преломления от интенсивности возбуждающего импульса лазера (сплошная линия), с учетом только линейной (штриховая линия) или только квадратичной (штрихпунктир) зависимости. Точками показаны экспериментальные значения  $1/I - k/I_0$  при различной интенсивности импульса  $I_0$  на входе в образец.

При расчёте учитывался также измеренный ранее коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta$  КТ CdSe/ZnS. Рассчитанная зависимость  $1/I - 1,09/I_0$  от  $I_0$  согласуется с измеренной при  $\gamma = -1,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с эрг}^{-1}$  ( $\text{Re } \chi^{(3)} \cong -7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$ ) и  $\xi = -1,8 \cdot 10^{-34} \text{ см}^4 \text{ с}^2 \text{ эрг}^{-2}$ . Следует отметить, что в самом толуоле проявляется эффект самофокусировки ( $\text{Re } \chi^{(3)} \cong 3,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$ ) при значительно больших уровнях возбуждения.

Представление результатов в виде, приведенном на рис.4, позволяет разделить влияние нелинейных добавок к коэффициенту преломления за счёт связанных ( $\gamma I_0$ ) и двухфотонно возбуждённых ( $\xi I_0^2$ ) электронов. При изменении линейной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении  $\gamma$ ) график сдвигается по вертикали, а при изменении квадратичной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении  $\xi$ ) прежде всего, изменяется его крутизна. Как видно из рис.4, только учёт обоих механизмов нелинейного изменения показателя преломления позволяет получить согласие между экспериментальной и теоретической зависимостью.

**Третья глава** включает в себя результаты исследования нелинейного оптического поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при однофотонном резонансном возбуждении основного экситонного перехода

преломления  $n = n_0 + \gamma I + \xi I^2$ . 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 в предыдущий момент времени. Таким образом, распространение световой волны в нелинейной среде удалось описать с помощью рекуррентных формул.

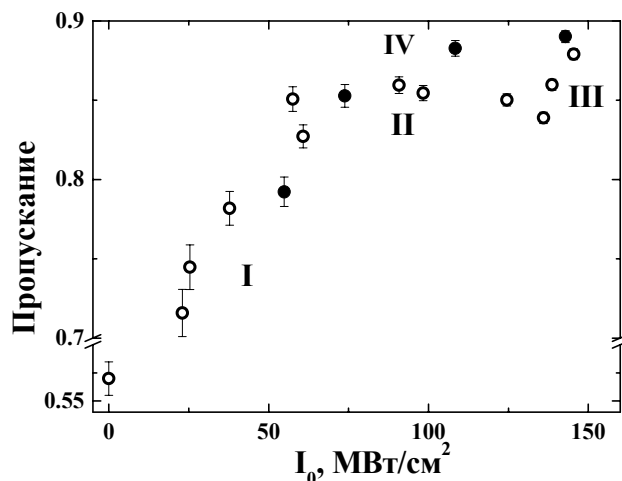


Рис.5 Зависимость пропускания коллоидного раствора CdSe/ZnS от интенсивности возбуждения (однофотонное резонансное возбуждение).

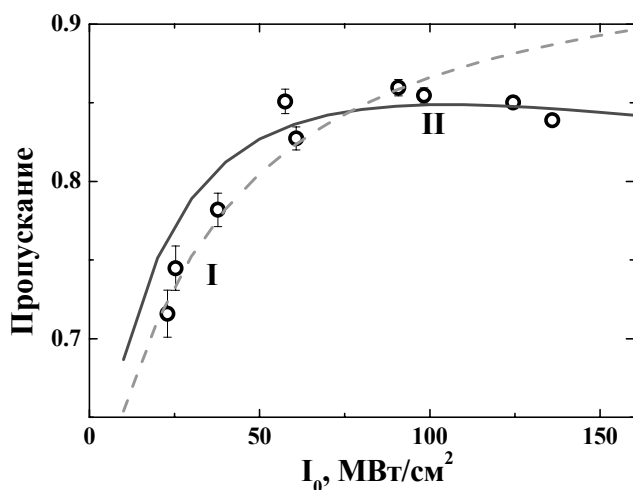


Рис.6 Зависимость пропускания коллоидного раствора CdSe/ZnS (кружочки) при различных уровнях возбуждения и аппроксимация с учетом уменьшения времени жизни  $\gamma=1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{МВт}$  (сплошная линия) и с постоянным временем жизни  $\gamma=0$  (пунктирная линия).

Нелинейное пропускание КТ на I и II участках ( $T \equiv I/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  - интенсивности прошедшего и падающего излучения), по-видимому, обусловлено доминирующим эффектом заполнения квантовых состояний. Для описания экспериментально измеренной зависимости использовалась модель насыщения двухуровневой системы. При этом учтена зависимость интенсивности насыщения  $I_s$  от изменяющегося при высоких уровнях возбуждения в результате Оже-рекомбинации времени жизни возбужденного состояния:  $I_s \sim \tau$  и при

мощными УКИ второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод. Образец с КТ такой же, как и рассматривавшийся во второй главе. Как видно из рис.1, образец с КТ можно возбуждать однофотонно с помощью излучения второй гармоники лазера (энергия фотона второй гармоники указана вертикальной стрелкой). При этом преимущественно осуществляется однофотонное резонансное возбуждение КТ с радиусом 2,45 нм, (переход  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ). На рис.5 представлена нелинейная зависимость пропускания от интенсивности падающего излучения. Эту зависимость можно разделить на четыре участка. На первом участке с ростом накачки нелинейное пропускание растет, на втором начинает уменьшаться. Затем идет третий участок, на котором пропускание опять увеличивается. На четвертом участке показано изменение пропускания для импульсов из второй половины цуга при уменьшение их интен-

высоких накачках  $\tau \sim N^{-2} \sim I^{-2}$  (где  $N$  – число создаваемых электронно-дырочных пар). Таким образом:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \frac{\alpha I}{1 + \frac{I}{I_{sat}^c + \gamma I^2}}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – зависящий от интенсивности коэффициент поглощения,  $\alpha_0$  – линейный коэффициент поглощения. Численное решение этого уравнения позволило вычислить зависимость пропускания от интенсивности накачки. Как показано на рис.6, получено хорошее согласие теоретической и экспериментальной зависимостей пропускания от интенсивности накачки на участках I и II. Традиционная модель насыщения двухуровневой системы с постоянной интенсивностью насыщения (зависимость времени жизни возбужденного состояния от интенсивности накачки отсутствует) не позволяет описать наблюдаемое в эксперименте уменьшение пропускания на II участке зависимости (рис.6 пунктирная линия). Выбранная малая концентрация КТ позволяла пренебречь зависимостью  $I_0$  от расстояния. При плотностях мощности накачки превышающих  $140 \text{ МВт/см}^2$  (участок III), пропускание образца снова начинает расти. При таких уровнях возбуждения, с одной стороны, число электронов, получивших дополнительную энергию в результате Оже-процесса, по-видимому, может оказаться достаточным для насыщения состояния, на которое они переходят в результате этого процесса. Тем самым уменьшается эффективность Оже-процесса. С другой стороны, возможен заряд поверхностных состояний, приводящий к появлению локального поля и сдвигу основного экситонного состояния в область меньших энергий в результате эффекта Штарка. Это приводит к уменьшению величины коэффициента поглощения на частоте возбуждения (см. рис.1). Второе предположение, в какой-то мере, подтверждается наблюдаемым в эксперименте отличием значений коэффициента пропускания для импульсов наибольшей интенсивности первой и второй части цуга (при уменьшении интенсивности возбуждающего излучения, участок IV на рис.5). Это можно объяснить значительным временем жизни носителей на поверхностных состояниях. Необходимо несколько десятков наносекунд, что бы пропускание квантовых точек восстановилось в начальное состояние.

**Четвертая глава** включает в себя результаты исследований оптических свойств экситонов в квантовых нитях CdSe, кристаллизованных в полых нанометровых каналах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрицы при высоких уровнях возбуждения.

Исследуемые образцы представляли собой КН CdSe, кристаллизованные в полых наноканалах диэлектрической матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наноканалы образовывались перпендикулярно поверхности образца в результате электрохимического травления. Формирование CdSe в образовавшихся полых каналах матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществлялось методом катодного электроосаждения. Для этих образцов были измерены спектры фотолюминесценции при различных плотностях

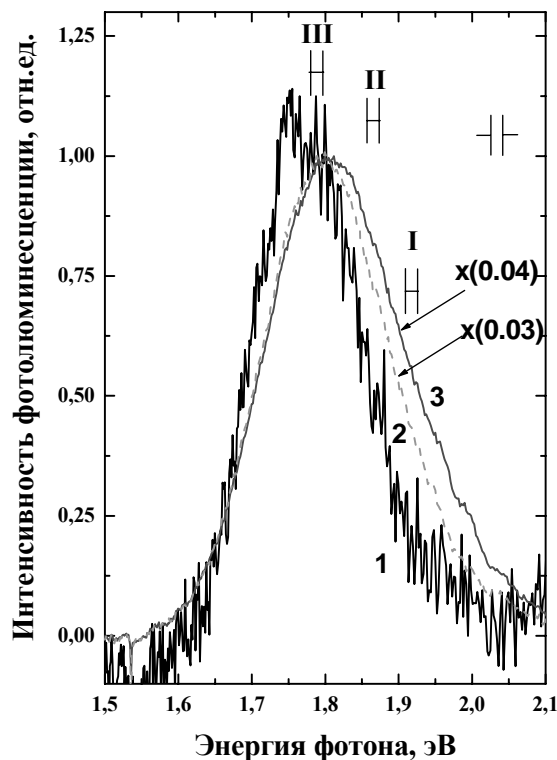


Рис. 7 Спектры фотолюминесценции образцов с КН CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=300 К) при различных уровнях возбуждения: 1 - 0,4 МВт/см<sup>2</sup>; 2 – 5 МВт/см<sup>2</sup>; 3 – 10 МВт/см<sup>2</sup>.

максимума в высокочастотную область. При комнатной температуре образцов квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уширение полосы люминесценции экситонов и сдвиг ее максимума в коротковолновую область спектра при повышении интенсивности накачки проявляются сильнее, чем при азотной температуре.

Были построены зависимости интенсивности фотолюминесценции КН CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от интенсивности накачки для различных участков спектра фотолюминесценции образца (для КН различного диаметра). Как видно из рис.8 наблюдалась нелинейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от уровня возбуждения, проявляющаяся в «насыщении» интенсивности излучения КН при высоких накачках. Особенности изменения формы спектров фотолюминесценции КН CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышении уровня возбуждения и нелинейную зависимость («насыщение») интенсивности люминесценции от мощности накачки можно, по-видимому, объяснить доминирующим эффектом заполнения фазового пространства в КН. Этот эффект в первую очередь проявляется в наноструктурах большего диаметра. В таких нитях, согласно теоретическим расчетам [4], длина экситонов больше.

мощности возбуждающего излучения. Накачка осуществлялась мощными импульсами второй гармоники Nd:YAlO<sub>5</sub>-лазера ( $\tau = 14$  нс). Измерения проводились при температурах 80 и 300К. На рис.7 представлены спектры фотолюминесценции КН CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных уровнях возбуждения. Значительная полуширина неоднородно уширенного спектра фотолюминесценции образца, даже при самых малых накачках, обусловлена дисперсией размеров КН, при этом излучение КН меньшего размера обуславливает высокочастотную часть спектра, а большего низкочастотную. Диаметр КН был определен из сравнения положения максимума фотолюминесценции с результатами теоретической работы [6]. При увеличении уровня возбуждения наблюдается ассиметричное изменение формы спектра (преимущественно за счет появления высокочастотного «плеча») и сопровождаемое сдвигом

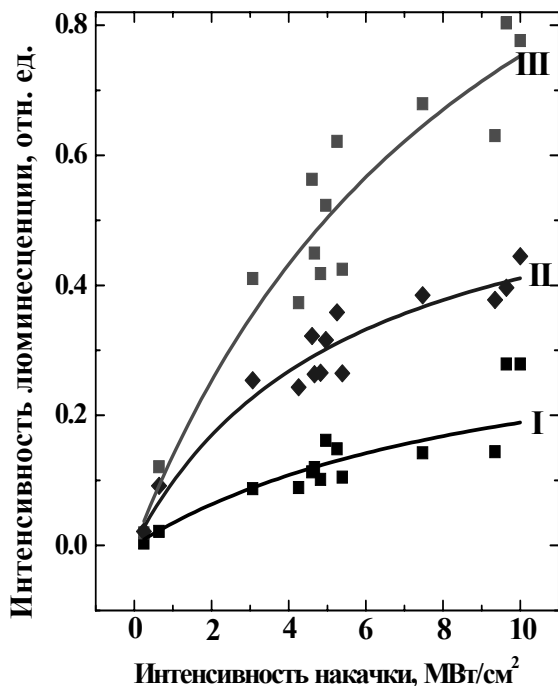


Рис.8 Зависимость интенсивности фотолюминесценции КН CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от уровня возбуждения для различных частей спектра, указанных на рис. 7

димую для проявления эффекта заполнения фазового пространства:  $n_{ph} = l^{-1} \cong 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Оценки показывают, что такая концентрация экситонов была достигнута в эксперименте.

Зависимости интенсивности люминесценции от уровня возбуждения для различных интервалов спектра люминесценции (рис.8) могут быть аппроксимированы аналогично тому, как это осуществлено в [8] при использовании модели «насыщения». Интенсивность люминесценции ( $I \sim n$ ):

$$I = \frac{n}{1 + n/n_s}, \quad (6)$$

где  $n$  – плотность возбужденных экситонов,  $n_s \sim P_s$  плотность экситонов, необходимая для насыщения, а  $P_s$  – соответствующая мощность (параметр) «насыщения». Мощность насыщения – это мощность накачки, при которой интенсивность люминесценции уменьшается вдвое по сравнению с ее значением при линейном росте с увеличением уровня возбуждения. Значения мощности насыщения для различных спектральных интервалов (для КН различного диаметра) приведены на рис.9. Как видно из этого рисунка, параметр насыщения растет в высокочастотной части спектра (с уменьшением диаметра КН). Это можно объяснить соответствующим уменьшением боровской длины экситона в КН, что ослабляет эффект заполнения фазового пространства экситонов, а так же уменьшением времен рекомбинации экситонов в КН меньшего размера. Уменьшение параметра насыщения для охлажденных до азотной температуры

К тому же, как показали измерения зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени на различных участках спектра (для КН различного диаметра) характерное время рекомбинации в нитях большего диаметра больше, чем в наноструктурах меньшего размера, т.е. возможно более эффективное их накопление. Предположение о доминирующей роли эффекта заполнения фазового пространства экситонов подтверждается оценкой концентрации экситонов в КН при их возбуждении мощными УКИ света. Результаты теоретического расчета эффективной длины экситонов ( $l=5-10$  нм) в полупроводниковых (CdSe) квантовых нитях с диэлектрическим барьером при диаметре нити 6-10 нм позволяют оценить линейную концентрацию экситонов (число экситонов на единицу длины), необходимую для проявления эффекта заполнения фазового пространства:

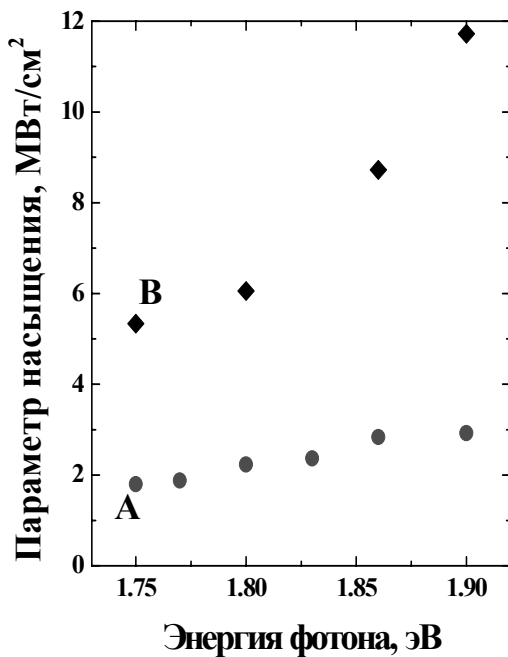


Рис.9 Спектральная зависимость параметра насыщения фотолюминесценции для квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура образца 80 К (А) и 300 К (В).

образцов (рис.9) можно связать с увеличением времени жизни экситонов с понижением температуры. В этом случае необходимую для заполнения фазового пространства концентрацию экситонов можно создать при меньших интенсивностях излучения накачки. Это может быть связано с большим влиянием процесса перенормировки ширины одномерной запрещенной зоны, компенсирующего коротковолновый сдвиг полосы люминесценции при низкой температуре.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Обнаруженные особенности нелинейного изменения пропускания мощных ультракоротких импульсов лазера кюветой с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в толуоле при двухфотонном резонансном возбуждении основного оптического перехода в КТ CdSe/ZnS с радиусом  $2,6 \pm 0,4$  нм объяснены **процессом двухфотонного резонансного поглощения** в КТ и явлением самовоздействия – **самодефокусировкой**. Измеренное значение коэффициента двухфотонного поглощения в образце с концентрацией наноструктур  $\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$   $\beta = 1,6$  см/ГВт сопоставимо с величинами  $\beta$  в объёмном полупроводнике. Экспериментальные результаты по наблюдению явления самодефокусировки удаётся объяснить, если учесть, линейную и квадратичную зависимость нелинейного изменения коэффициента преломления от интенсивности ультракоротких импульсов лазера на входе в образец коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле. Мы связываем линейную по интенсивности добавку с безынерционным изменением показателя преломления при взаимодействии мощных импульсов света со связанными носителями и квадратичную – с нелинейным изменением коэффициента преломления за счет поглощения на двухфотонно возбуждённых носителях в КТ. Величина нелинейной кубической восприимчивости коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле на порядок и более



превосходит значения кубической восприимчивости объёмных полупроводников. По-видимому, это связано с резонансным увеличением нелинейной кубической восприимчивости в КТ.

2. Аномальное поведение поглощения в КТ CdSe/ZnS при однофотонном резонансном возбуждении основного экситонного перехода – переход от *уменьшения поглощения* (эффект насыщения) к *увеличению поглощения* с ростом уровня возбуждения объяснен явлением насыщения в среде с уменьшающимся с ростом уровня возбуждения временем жизни возбужденного состояния.
3. Обнаруженные изменения спектров люминесценции квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких уровнях фотовозбуждения (асимметричное уширение, сопровождающееся сдвигом максимума спектра люминесценции в коротковолновую область спектра), нелинейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки («насыщение» интенсивности люминесценции), зависимость параметра «насыщения» от энергии соответствующего участка спектра люминесценции (от поперечных размеров квантовых нитей) и температуры образцов объяснены доминирующим эффектом заполнения фазового пространства для экситонов, зависимостью этого эффекта и, соответственно, параметра «насыщения» от борновской длины экситона и от времени его рекомбинации.

#### **Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

1. В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, О.А. Шалыгина, В.Л. Лясковский, Е.А. Муляров, С.А. Гаврилов, И. Масумото, “Экситоны в полупроводниковых квантовых нитях CdS и CdSe с диэлектрическими барьерами”, ЖЭТФ, **121**, № 6, с. 1362-1369, 2002.
2. О.А. Shaligina, E.A. Zhukov, V.L. Lyaskovskii, «Laser Spectroscopy of Semiconductor (CdSe) Quantum Wires and Quantum Dots», Book of Abstracts of International Conference for Young Scientists and Engineers (IQEC/LAT-YS), Moscow, Russia, June 22-27, p. 53, 2002.
3. В.Л. Лясковский, И.В. Толпейкин, А.И. Шаталин, «Спектры люминесценции полупроводниковых квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких уровнях возбуждения», Сборник тезисов Международной Конференции Студентов, Аспирантов и Молодых Ученых по Фундаментальным наукам «Ломоносов-2003» секция Физика, с. 275-276, 2003.
4. V.S. Dneprovskii, V.P. Evtikhiev, V.L. Lyaskovskii, A.I. Shatalin, E.A. Zhukov, «Photoluminescence of CdSe/ZnSe quantum dots and CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wires at high excitation», Proceedings of 11<sup>th</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” St.Petersburg, Russia, June 23-28, p. 362, 2003.
5. В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, В.Л. Лясковский, М.В. Рыжков, И.В. Толпейкин, А.И.Шаталин, «Люминесценция квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких уровнях фотовозбуждения», ФТТ, **46**, № 9, с. 1700-1705, 2004.

6. А.В. Косых, В.Л. Лясковский, М.А. Ластовкина, «Одно и двухфотонное поглощение в квантовых точках CdSe при различных уровнях возбуждения», Сборник тезисов Международной Конференции Студентов, Аспирантов и Молодых Ученых по Фундаментальным Наукам «Ломоносов-2005» секция Физика, с. 59, 2005.
7. В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, В.Л. Лясковский, А.В. Косых, М.А. Ластовкина, Erik Herz, «Нелинейное пропускание ультракоротких импульсов света при одно- и двухфотонном резонансе в квантовых точках CdSe/ZnS», Тезисы докладов VII Российской конференции по физике полупроводников, 18-23 сентября, с. 265, 2005
8. 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» секция Физика, 17-27 апреля, с. 73-76, 2006.
9. V.S. Dneprovskii, D.A. Kabanin, V.L. Lyskovskii, T.Wumaier and E.A. Zhukov “Nonlinear absorption and refraction of CdSe/ZnS quantum dots at two-photon resonant excitation”, Proceedings of 14<sup>th</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” St.Petersburg, Russia, June 26-30, p. 42, 2006.
10. V.S. Dneprovskii, V.L. Lyaskovskii, T. Wumaier and E.A. Zhukov, «Nonlinear absorption and reflection 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, September 10-15, p.18, 2006.
11. В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Д.А. Кабанин, В.Л. Лясковский, А.В. Ракова, Tuerdi Wumaier, «Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении» ФТТ, **49**, № 2, с. 352-356, 2007.

- 
- [1] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов, Д.К. Огороков, Письма в ЖЭТФ, **54**, с. 441-444 (1991).
  - [2] T.Someya, H.Akiyama, and H.Sakaki, Phys.Rev.Lett. **76**, p. 2965-2968 (1996)
  - [3] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, УФН **168**, с. 577-582 (1997)
  - [4] E.A. Muljarov, E.A. Zhukov, V.S. Dneprovskii, and Y. Masumoto, Phys. Rev. B **62**, p. 7420-7432 (2000)
  - [5] L.V. Keldysh, Phys. Stat. Sol. (a) **164**, p. 3-12 (1997)
  - [6] Е.А. Муляров, С.Г. Тиходеев, ЖЭТФ **111**, с. 274-282 (1997)
  - [7] 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. **B 10**, p. 100-107 (1993)
  - [8] H.M.Gibbs, G.Khitrova, N.Peighambarian, “Nonlinear Photonics” Ed. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1990).