

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Козлова Мария Владимировна

**Особенности нелинейного поглощения при резонансном одно- и
двухфотонном возбуждении экситонов в коллоидных квантовых
точках CdSe/ZnS**

(01.04.10 – физика полупроводников)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
В.С. Днепровский

МОСКВА 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава I. Оптоэлектронные свойства полупроводниковых квантовых точек (по литературе)	15
§1.1. Полупроводниковые квантовые точки и их энергетическая структура.....	15
1.1.1. Структуры пониженной размерности.....	15
1.1.2. Квантование энергии полупроводниковых квантовых точек.....	16
1.1.3. Экситоны в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах.....	20
§1.2. Нелинейные эффекты в полупроводниковых квантовых точках при высоких уровнях оптического возбуждения.....	22
1.2.1. Насыщение поглощения в двухуровневой системе.....	22
1.2.2. Механизмы рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах.....	24
1.2.3. Эффект Штарка в полупроводниковых квантовых точках.....	27
1.2.4. Процесс фотозатемнения в полупроводниковых квантовых точках	30
§1.3. Нелинейные оптические свойства полупроводниковых наноструктур при двухфотонном возбуждении.....	32
§1.4. Методы создания полупроводниковых квантовых точек.....	34
1.4.1. Основные методы роста наноструктур.....	34
1.4.2. Синтез коллоидных нанокристаллов типа ядро/оболочка CdSe/ZnS.....	36
 Глава II. Нелинейное поглощение и процессы самовоздействия мощных пикосекундных лазерных импульсов при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS	38
§2.1. Исследуемые образцы коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	38
2.1.1. Структура коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	38
2.1.2. Схема энергетических уровней и однофотонных оптических переходов в квантовых точках CdSe/ZnS.....	39
2.1.3. Экспериментальная установка для измерения спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек.....	43
2.1.4. Спектры пропускания и фотолюминесценции используемых квантовых точек CdSe/ZnS.....	45
§2.2. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при нестационарном резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода...48	

2.2.1. Экспериментальная установка для измерения пропускания коллоидных квантовых точек при однофотонном нестационарном возбуждении.....	48
2.2.2. Эффект заполнения экситонных состояний ультракороткими импульсами лазера в квантовых точках с зависящим от интенсивности света временем жизни возбужденного состояния.....	49
2.2.3. Сопутствующие эффекты, приводящие к изменению поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	55
§2.3. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода.....	56
2.3.1. Экспериментальная установка для измерения пропускания коллоидных квантовых точек при однофотонном стационарном возбуждении.....	56
2.3.2. Эффекты, сопутствующие насыщению поглощения при стационарном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS.....	58
§2.4. Самодифракция френелевского и фраунгоферовского видов ультракоротких лазерных импульсов при формировании канала прозрачности и наведенной диафрагмы в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.....	63
2.4.1. Экспериментальная установка для исследования особенностей распространения пикосекундных лазерных импульсов через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS.....	63
2.4.2. Самодифракция Френеля ультракоротких лазерных импульсов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.....	66
2.4.3. Самодифракция Фраунгофера ультракоротких лазерных импульсов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.....	71
Глава III. Нелинейное поглощение коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении мощными пикосекундными лазерными импульсами.....	75
§3.1. Используемые образцы коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	75
3.1.1. Схема энергетических уровней и двухфотонных оптических переходов в квантовых точках CdSe/ZnS. Правила отбора.....	75
3.1.2. Характеристики исследуемых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	77
§3.2. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонных переходов.....	79
3.2.1. Изменение интенсивности излучения при прохождении через двухфотонно поглощающую среду.....	79

3.2.2. Экспериментальная установка для измерения нелинейного поглощения коллоидных квантовых точек при резонансном двухфотонном возбуждении.....	81
3.2.3. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в случае резонансного двухфотонного возбуждения экситонных переходов.....	82
3.2.4. Особенности нелинейного двухфотонного поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения.....	85
§3.3. Треки фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении экситонных переходов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.....	87
3.3.1. Изменение интенсивности фотолюминесценции с расстоянием.....	87
3.3.2. Методика проведения экспериментов по исследованию треков фотолюминесценции.....	89
3.3.2.1. Экспериментальная установка для регистрации треков фотолюминесценции в коллоидном растворе квантовых точек.....	89
3.3.2.2. Распределение энергии по импульсам в цуге Nd ³⁺ :YAG-лазера.....	92
3.3.2.3. Регистрация и обработка треков фотолюминесценции.....	93
3.3.3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS от продольной координаты.....	93
3.3.3.1. Треки фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS при различных интенсивностях возбуждающих импульсов.....	93
3.3.3.2. Процессы, сопутствующие двухфотонному поглощению на треках фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS.....	98
3.3.3.3. Расчет коэффициента двухфотонного поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS из треков фотолюминесценции.	100
3.3.4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS от поперечной координаты.....	101

Глава IV. Изменение формы лазерных импульсов двухфотонно поглощающими квантовыми точками CdSe/ZnS и монокристаллом GaAs, помещенными внутри резонатора.....

§4.1. Дополнительная отрицательная обратная связь в резонаторе лазера.....	104
§4.2. Характеристики используемых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS и монокристаллов GaAs.....	105
§4.3. Экспериментальные установки для регистрации импульсов Nd ³⁺ :YAP-лазера и цугов импульсов Nd ³⁺ :YAG-лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего элемента.....	108

4.3.1. Установка для регистрации наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера...	108
4.3.2. Установка для регистрации цуга пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.....	110
§4.4. Изменение генерируемых наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего нелинейного элемента.....	112
4.4.1. Изменение формы и длительности генерируемых импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS или монокристаллической пластинки GaAs	112
4.4.2. Численный расчет генерируемых наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор нелинейного элемента отрицательной обратной связи.....	116
§4.5. Изменение генерируемых цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего нелинейного элемента.....	121
4.5.1. Изменение формы огибающей и количества генерируемых импульсов цуга $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS или монокристаллической пластинки GaAs	121
4.5.2. Численный расчет генерируемых цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор нелинейного элемента отрицательной обратной связи.....	126
Заключение.....	130
Благодарности.....	132
Список литературы.....	133

Введение

Актуальность диссертационной работы. Последние несколько десятков лет возрастает интерес к изучению нелинейных оптических явлений в полупроводниковых структурах пониженной размерности (в полупроводниковых квантовых ямах, множественных квантовых ямах, сверхрешетках, квантовых проводах и квантовых точках) и к возможности их использования при создании новых оптоэлектронных устройств. Для технологии важность изучения наномасштабных объектов обусловлена миниатюризацией электронных компонентов. Начиная с появления транзистора, постоянная необходимость создавать в вычислительных целях как можно меньшую элементную базу поспособствовала развитию множества анализирующих инструментов и методов изготовления структур пониженной размерности, которые позволяют непосредственное наблюдение и манипуляцию объектами в наномасштабе. Уникальные оптические свойства наноструктур по сравнению с объемными материалами, чрезвычайно высокое отношение поверхности к объему и синтезируемые поверхностные свойства, позволяют использовать эти материалы в таких совершенно разных областях как изготовление твердотельных датчиков и источников излучения, онкомаркеров и существенное сокращение размера электронных устройств.

В полупроводниковых наноструктурах могут проявляться два вида оптических нелинейных процессов. Первый обусловлен безынерционными (классическими) нелинейностями и возникает при взаимодействии оптического поля высокой напряженности со связанными носителями зарядов. К этим явлениям следует отнести генерацию оптических гармоник, многофотонное поглощение, самофокусировку и дефокусировку лазерного излучения (обусловленных нелинейным преломлением в среде). Вторым видом - нелинейные оптические явления, определяемые динамическими (инерционными) нелинейностями в поглощающих средах при возбуждении свободных носителей интенсивным светом. К ним относятся, например, нелинейное поглощение и преломление в результате заполнения состояний, штарковский сдвиг экситонного перехода в индуцированном электрическом поле. Величины динамических нелинейностей могут резко возрастать (их часто называют гигантскими) при резонансном возбуждении наноструктур.

Нелинейные оптические эффекты при взаимодействии света с полупроводниками и полупроводниковыми наноструктурами представляют большой интерес как для изучения их фундаментальных свойств, так и для исследования возможностей их практического применения в различных областях науки и техники [1, 2]. Гигантские нелинейности, например, могут быть использованы для создания оптоэлектронных логических элементов, насыщающихся поглотителей для модуляции добротности и синхронизации мод лазеров, нелинейных световых

фильтров в широком спектральном диапазоне [3]. Использование наноструктур при создании новых оптоэлектронных устройств может значительно улучшить их характеристики [4, 5]. Квантовые точки, в которых движение носителей квантово ограничено во всех трех направлениях, благодаря дискретности функции плотности состояний, ее зависимости от размеров наноструктуры и узкой спектральной ширине, представляются привлекательными, например, в качестве активных сред полупроводниковых лазеров и для создания одноэлектронных транзисторов.

Так как пространственное ограничение носителей зарядов существенно изменяет их взаимодействие с электромагнитным полем [6], требуется полное понимание электронных и нелинейно-оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов, в том числе квантовых точек [7, 8]. В связи с этим экспериментальное исследование нелинейного одно- и двухфотонного поглощения, а также других нелинейных оптических эффектов в полупроводниковых квантовых точках, которые до сих пор остаются не полностью изучены, выявление их сосуществования или конкуренции, доминирования и перераспределения влияния при различных условиях возбуждения представляют большой научный интерес.

Настоящая диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию нелинейных оптических явлений (особенностей нелинейного поглощения) в полупроводниковых коллоидных растворах квантовых точек CdSe/ZnS как в случае резонансного однофотонного (первая часть работы), так и двухфотонного (вторая и третья части) возбуждения основных оптических электронно-дырочных (экситонных) переходов мощными ультракороткими импульсами лазера.

Цель исследований:

1. Изучить особенности нелинейного поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS как в случае резонансного однофотонного, так и двухфотонного возбуждения основных электронно-дырочных (экситонных) переходов мощными ультракороткими импульсами лазера.
2. Выявить особенности распространения луча лазера при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в нелинейно поглощающем коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS мощными пикосекундными импульсами лазера.
3. Применить метод измерения зависимости интенсивности люминесценции от расстояния (по трекам фотолюминесценции) коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS

при высоких уровнях двухфотонного резонансного возбуждения основных экситонных переходов для определения процессов нелинейного поглощения.

4. Найти способ подавления режима самосинхронизации мод наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазера с модулированной добротностью путем внесения в резонатор элемента отрицательной обратной связи (двухфотонно поглощающих кюветы с коллоидным раствором полупроводниковых квантовых точек или пластины объемного полупроводника).

Методы исследования.

Для экспериментального изучения линейных и нелинейных оптических свойств коллоидных растворов полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS в гексане применялись современные оптоэлектронные методы исследования. Проведено численное моделирование зависимости нелинейного поглощения квантовых точек CdSe/ZnS от интенсивности накачки при изменяющемся времени жизни возбужденного состояния и его сравнение с экспериментально измеренными зависимостями.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Обнаружены особенности нелинейного поглощения при резонансном одно- и двухфотонном возбуждении основных электронно-дырочных (экситонных) переходов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS короткими мощными лазерными импульсами.

1. Замедление темпа увеличения пропускания и даже уменьшение пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях резонансного однофотонного возбуждении основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ мощными ультракороткими импульсами света объяснено доминирующим процессом заполнения основного экситонного перехода с зависящим от интенсивности света временем жизни возбужденного состояния. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от интенсивности света может быть объяснена его уменьшением из-за безызлучательной Оже-рекомбинации. Полученные результаты в рамках модели насыщения поглощения двухуровневой системы в нестационарном случае (времена релаксации возбужденного состояния сопоставимы с длительностью возбуждающего импульса) согласуются с экспериментальными данными.

2. Обнаружена самодифракция луча лазера, прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в случае однофотонного резонансного

возбуждения их основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$, френелевского и фраунгоферовского вида на наведенном канале прозрачности. Формирование канала прозрачности и наведенной диафрагмы объяснено эффектом заполнения состояний для центра лазерного луча, сопровождающимся сильным поглощением периферийных участков лазерного луча (“обдиранием” (strip-effect) луча), и штарковским длинноволновым сдвигом экситонного поглощения.

3. Обнаруженное замедление роста нелинейного поглощения при высоких уровнях резонансного двухфотонного возбуждения экситонных переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS объяснено влиянием процесса заполнения состояний в квантовых точках и изменением линейного поглощения из-за штарковского сдвига экситонного перехода наведенным электрическим полем в заряженной квантовой точке.

4. Применен метод измерения коэффициента двухфотонного поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS по трекам фотолуминесценции. Обоснована необходимость учитывать возникающее тушение люминесценции квантовых точек при высоких уровнях возбуждения. Тушение люминесценции может быть обусловлено процессом заполнения состояний, безызлучательной Оже-рекомбинацией и длинноволновым штарковским сдвигом спектра экситонного поглощения.

5. Реализован способ подавления процесса самосинхронизации мод в наносекундном $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазере с модулированной добротностью при помещении в резонатор элемента отрицательной обратной связи. При помещении в резонатор двухфотонно поглощающей пластины монокристалла GaAs удалось добиться полного подавления самосинхронизации, а при помещении в резонатор кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS - частичного подавления самосинхронизации.

Обоснованность и достоверность основных полученных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методов исследования, сравнением экспериментально полученных результатов с результатами численного моделирования, анализом литературных данных, непротиворечивостью полученных данных и выводов результатам других исследователей. Достоверность и надежность результатов обеспечивается тщательностью проведения экспериментов и подтверждается воспроизводимостью результатов. Результаты исследований опубликованы в реферируемых журналах и неоднократно обсуждались и докладывались на различных российских и международных конференциях и

симпозиумах по тематике диссертационной работы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В рамках модели насыщения поглощения двухуровневой системы в нестационарном случае (времена релаксации возбужденного состояния сопоставимы с длительностью возбуждающего импульса) проведены расчеты, позволяющие объяснить экспериментально полученное поглощение мощных ультракоротких импульсов света: замедление темпа увеличения пропускания и даже уменьшение пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях резонансного однофотонного возбуждения электронно-дырочного (экситонного) перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. Это может быть объяснено доминирующим процессом заполнения основного состояния (насыщением) с учетом зависимости времени жизни возбужденного состояния экситонов от интенсивности света (его уменьшением из-за безызлучательной Оже-рекомбинации).

2. Обнаружена френелевская и фраунгоферовская самодифракция луча лазера, прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS, в случае резонансного однофотонного возбуждения основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. Самодифракция возникает за счет формирования канала прозрачности и наведенной диафрагмы в результате доминирующих эффектов заполнения состояний, сопровождающегося поглощением периферийных участков лазерного луча (процесса “обдирания” луча (strip-effect)) и штарковского длинноволнового сдвига экситонного поглощения.

3. Обнаруженное замедление роста двухфотонного поглощения (отклонение от характерной зависимости) при высоких уровнях резонансного двухфотонного возбуждения электронно-дырочных (экситонных) переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ в квантовых точках CdSe/ZnS объяснено влиянием процесса заполнения состояний в квантовых точках и штарковским сдвигом экситонного перехода наведенным электрическим полем в заряженной квантовой точке.

4. Осуществлен метод измерения коэффициента двухфотонного поглощения по трекам фотолюминесценции (зависимости интенсивности люминесценции от расстояния). Показано, что при высоких уровнях возбуждения необходимо учитывать возникающее тушение люминесценции квантовых точек CdSe/ZnS на начальном участке трека люминесценции, которое может быть обусловлено процессами заполнения состояний, безызлучательной Оже-рекомбинации и Штарк-эффектом экситонов.

5. Реализован способ подавления процесса самосинхронизации мод в наносекундном $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазере с модулированной добротностью при помещении внутрь резонатора элемента отрицательной обратной связи (двухфотонно поглощающих пластины монокристалла GaAs, или при частичном подавлении самосинхронизации - кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS).

Научная и практическая значимость работы.

В данной работе представлены новые научные результаты, отражающие важные особенности фундаментальных физических явлений, возникающих при резонансном одно- и двухфотонном возбуждении основных электронно-дырочных (экситонных) переходов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS короткими мощными лазерными импульсами. Полученные результаты представляют интерес для понимания процессов нелинейного изменения экситонного поглощения и процессов экситонной рекомбинации в полупроводниковых квантовых точках и их влияния на оптические свойства наноструктур. Полученные результаты указывают на необходимость учета особенностей сосуществующих процессов в полупроводниковых наноструктурах при создании и повышении эффективности приборов оптоэлектроники на их основе.

Апробация работы.

Вошедшие в работу результаты докладывались на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах:

- Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ - 14», (Уфа, РФ, 2008);
- XV и XVIII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» и «Ломоносов-2011» Секция «Физика», (Москва, РФ, 2008 и 2011)
- IX Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-09» (Новосибирск-Томск, РФ, 2009);
- Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике, лазерам, применению и технологиям «ICONO/LAT 2010» (Казань, РФ, 2010);
- Научной конференции «Ломоносовские чтения. Секция Физика» (Москва, РФ, 2011);
- 19м, 21м и 22м Международных Симпозиумах «Nanostructures: Physics and Technology» (Екатеринбург, РФ, 2011 и Санкт-Петербург, РФ, 2013 и 2014);

Публикации и личный вклад автора.

По результатам исследований, отраженных в данной диссертационной работе, опубликовано 5 работ в российских и зарубежных реферируемых научных журналах и 10 работ в сборниках трудов международных и российских конференций и симпозиумов. Полученные результаты являются оригинальными и имеют большое практическое значение.

Определяющий личный вклад автора в выполненную работу заключается в разработке экспериментальных методик и создании экспериментальных установок, выполнении основного объема экспериментальных измерений, проведении расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов.

Основные результаты, включенные в данную диссертацию, были опубликованы в следующих работах:

Список публикаций в реферируемых научных журналах:

1. Днепроvский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В., Wumaier T., Sy Hieu D., Артемьев М.В., Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // ФТТ. – 2010. – Т. 55. – № 10. – С. 1809-1814.
2. Dneprovskii V., Kozlova M., Wumaier T., Zhukov E., Hieu Dau Sy, Smirnov A., State-filling and self-action processes at resonant excitation of excitons in colloidal quantum dots // Proceedings of SPIE. – 2011. – V. 7993. – P. 79931R-1 – 79931R-8.
3. Днепроvский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В., Смирнов А.М., Wumaier T., Особенности нелинейного поглощения при резонансном одно- и двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2012. – Т. 2. – С. 53-59.
4. Dneprovskii V., Kozlova M., Smirnov A., Wumaier T., The features of nonlinear absorption of two-photon excited excitons in CdSe/ZnS quantum dots // Phys. E. – 2012. – V. 44. – P. 1920–1923.
5. Козлова М.В., Смирнов А.М., Аль-Хужейри Р.М., Манцевич В.Н., Днепроvский В.С., Неодимовый лазер с отрицательной обратной связью: подавление самосинхронизации, управление режимом синхронизации мод // Оптика и Спектроскопия. – 2015. – Т. 119. – № 1. – С. 163-168.

Список публикаций в трудах научных конференций:

1. Козлова М.В., Драчева О.Е., Зависимость спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от температуры, Тезисы докладов 14^й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ -14, Уфа, РФ, стр. 213-214, 2008.
2. Козлова М.В., Зависимость спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от температуры, Сборник тезисов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» Секция «Физика», Москва, РФ, стр. 229-230, 2008.
3. Дау Х., Днепровский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В., Умайер Т., Резонансное взаимодействие ультракоротких мощных импульсов лазера с экситонами в полупроводниковых квантовых точках, Тезисы докладов IX Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-2009», Новосибирск-Томск, РФ, стр. 140, 2009.
4. Dneprovskii V., Kozlova M., Wumaier T., Zhukov E., State-filling and self-action processes at resonant excitation of excitons in colloidal quantum dots, Program of Int. Conference ICONO/LAT 2010, Kazan, Russia, p.114, 2010.
5. Козлова М.В., Григорьев Т.Ю., Определение особенностей двухфотонного поглощения по трекам фотолюминесценции в полупроводниковых квантовых точках CdSe/ZnS, Сборник тезисов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2011» Секция «Физика», Москва, РФ, том 2, стр. 25-27, 2011.
6. Dneprovskii V., Kozlova M., Smirnov A., Zhukov E., Wumaier T., Two-photon absorption of excitons in semiconducting quantum dots, Proceedings of 19th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», Ekaterinburg, Russia, p. 184-185, 2011.
7. Козлова М.В., Днепровский В.С., Жуков Е.А., Особенности одно- и двухфотонного резонансного экситонного поглощения в квантовых точках CdSe/ZnS, Сборник тезисов докладов научной конференции «Ломоносовские чтения Секция Физика», Москва, РФ, стр. 87-91, 2011.
8. Dneprovskii V., Smirnov A., Kozlova M., Self-diffraction of laser beams in the case of resonant excitation of excitons in colloidal CdSe/ZnS quantum dots, Proceedings of 20th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», Nizhny Novgorod, Russia, p. 179-180, 2012.
9. Dneprovskii V., Smirnov A., Kozlova M., Laser beams' self-diffraction in CdSe/ZnS

colloidal quantum dots: nonlinear optical properties and application for estimating the laser pulse duration, Proceedings of 21th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», Saint Petersburg, Russia, p. 180-181, 2013.

10. Kozlova M.V., Kanev A.R., Dneprovskii V.S., Smirnov A.M., Self-action effect in stationary excited semiconductor quantum dots, Proceedings of 22th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», Saint Petersburg, Russia, p. 182-183, 2014.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она содержит 143 страницы текста и включает 61 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 156 наименований.

Глава I. Оптоэлектронные свойства полупроводниковых квантовых точек (по литературе)

Первая глава данной работы посвящена ознакомлению с физическими свойствами наноструктур в целом и полупроводниковых квантовых точек в частности и содержит обзор литературы по тематике научной работы диссертации. В этой главе изложены особенности и методы создания полупроводниковых структур пониженной размерности, в том числе коллоидных квантовых точек. Рассмотрены основные свойства электронно-дырочных (экситонных) переходов в полупроводниковых наноструктурах (квантовых точках) и нелинейные оптические свойства этих структур в случае их одно- и двухфотонного возбуждения.

§1.1. Полупроводниковые квантовые точки и их энергетическая структура

1.1.1. Структуры пониженной размерности

Энергетические свойства носителей зарядов в атомах и молекулах, а также свободных электронов определяются квантово-механическими законами [9]. Создавая кластеры атомов с точностью до нескольких слоев вещества (монослоев), становится реальным создать искусственные кристаллы с заданными и изначально определенными свойствами. Структуры такого вида могут быть размерами в несколько нанометров, поэтому они в общем случае именуются наноструктурами. Указанные размеры, безусловно, больше размеров атомов из которых они состоят, однако, энергетические уровни носителей заряда в них по-прежнему остаются квантованными, что носит название размерного квантования [10]. Эти носители становятся локализованными, то есть ограниченными по разному количеству пространственных направлений: одному (2D-структура), двум (1D-структура) и трем (0D-структура). Эти три возможных типа наноструктур носят названия квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки, соответственно, причем последние зачастую называют «искусственные атомы» за свои атомоподобные свойства.

Квантовые ямы. Одномерное ограничение. Ограничивая твердое тело по толщине, можно приближать его к «наноразмерно тонкому» листку. Этот очень тонкий лист твердого тела называется «квантовой ямой». Носители становятся ограничены по одному направлению, но могут свободно перемещаться в двух других направлениях, что приводит к проявлению квантовых эффектов. Квантовые ямы могут быть сформированы литографией ионного луча или

методами испарения. Размерность полупроводниковой структуры может быть снижена либо во время роста, либо в процессе последующей обработки. Также квантовые ямы получают с помощью гетероструктур - границ раздела разлучных полупроводников. Множественные квантовые ямы могут образовывать структуру, состоящую из N таких периодов. Ее можно рассматривать как N независимых ям в случае, если высота барьера и толщины достаточно велики, так что присутствует незначительное перекрытие между волновыми функциями соседних квантовых ям.

Квантовые нити. Двумерное ограничение. Если ограничить с двух сторон квантовую яму, то ее ширина уменьшится так, чтобы материал представлял собой нить нанометровых размеров в диаметре. Этот новый материал носит название «квантовая нить». Когда соотношение сторон уменьшается, она может быть названа «квантовым стержнем». Для создания квантовых нитей используются методы растворной химии и методы литографии.

Квантовые точки. Трехмерное ограничение. Если ограничить концы квантовой нити, это будет пространственное ограничение по всем трем измерениям. Таким образом, в квантовых точках проявляется самое сильное размерное квантование. Например, в квантовой нити еще могла существовать фоновая вибрация, так как возможно последовательное колебание всех атомов вдоль 1-D направления. Квантовая же точка является нульмерным объектом, в котором движение носителей ограничено полностью, а число атомов недостаточно, чтобы проявлять периодические свойства системы.

1.1.2. Квантование энергии полупроводниковых квантовых точек

Полупроводниковые наноструктуры квазиульмерной размерности имеют устойчивое название квантовых точек. Они, естественно, являются не точками, а имеют размер нескольких (1-20) нм. Квантование энергии носителей заряда (размерное квантование) происходит при размерах структуры по одному или нескольким направлениям меньше или равном длине волны де Бройля (меньше боровского радиуса) для носителей зарядов в них [11, 12]. Таким образом, если в объемном полупроводнике существуют непрерывные энергетические зоны, то в полупроводниковых квантовых точках (нульмерных наноструктурах) локализация (ограничение движения) носителей зарядов (электронов и дырок) по всем трем направлениям приводит к квантованию энергии. Современная технология позволяет создавать и проводить экспериментальное исследование образцов, являющихся наночастицами полупроводника, которые в хорошем приближении можно считать шарообразными. Так же возможно создание ансамблей таких частиц (в растворе или на подложке) с маленькой дисперсией их размеров,

причем можно считать, что размер таких полупроводниковых частиц изменяется непрерывно. Одним из основных методов исследования таких структур является оптоэлектронное исследование, что позволяет рассматривать зависимость оптических свойств квантовых точек от их радиусов.

Энергетические зоны электронов и дырок в объемном полупроводнике являются параболическими с массами $m_e \ll m_h$. Теория для энергетической структуры и поглощения света строилась в рамках метода эффективной массы, а волновая функция носителей зарядов считалась нулевой на поверхности квантовой точки, что соответствует бесконечно высокому потенциальному барьеру на поверхности. Режимы пространственного ограничения определялись на основе соотношения радиусов r шарообразных малодисперсных квантовых точек и боровских радиусов электронов и дырок соответственно $a_e = \hbar^2 \varepsilon / m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 \varepsilon / m_h e^2$, в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε [13], и, следовательно, зависят от материала. Структуры с размерами меньшими, чем боровские радиусы, ограничены сильно и обладают сильно зависящим от размера поведением. По мере уменьшения размеров кристалла, когда они оказываются меньше, чем среднее расстояние между электроном и дыркой, они становятся сжаты в очень небольшом пространстве, их волновые функции сильно ограничены и из-за этого их энергия возрастает. Большинство полупроводниковых нанокристаллов AIII-BV и AII-BVI относятся к этому режиму. В этом режиме ограничения квантовые эффекты проявляются наиболее значительно, поэтому режим сильного ограничения является и наиболее изученным, и наиболее интересным. Когда же кристалл больше, чем среднее расстояние между электроном и дыркой, нет дополнительного ограничения, и носители ведут себя идентично объемным материалам. Наноматериалы с размерами большими, чем радиус Бора, слабо замкнуты и их квантовые эффекты уменьшены.

В случае сильного размерного квантования при $r \ll a_h, a_e$ расстояние между уровнями размерного квантования для электронов и дырок порядка $\hbar^2 / m_e a^2$ и $\hbar^2 / m_h a^2$. Эти энергии велики по сравнению с энергией кулоновского взаимодействия электрона и дырки, которая по порядку величины соответствуют $e^2 / 2\varepsilon r$. Поэтому кулоновским взаимодействием в случае сильного размерного квантования в первом приближении можно пренебречь. В этом приближении через волновые функции электронов и дырок для разрешенных оптических переходов был получен закон [13], по которому эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением радиуса точки r как квадрат радиуса:

$$\hbar \nu_{ln} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \varphi_{ln}^2 \quad (1.1)$$

Во всех выражениях квантово-механическая добавка $\Delta = h\nu - E_g$, где ν - частота падающего излучения, E_g - запрещенная зона объемного полупроводника, l - квантовое число, n – порядковый номер уровня, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ - приведенная масса.

Таким образом, в 0D-структурах непрерывные энергетические зоны валентности и проводимости отсутствуют вовсе и энергетический спектр квантовых точек представляет собой серию определенных дискретных уровней энергии, с расстояниями между всеми уровнями, зависящими непосредственно от радиусов квантовой точки (1 и 2 на рис. 1.1). Порог поглощения (разрыв между низшим электронным и высшим дырочным энергетическими уровнями на рис. 1.1) квадратично зависит от радиуса квантовой точки:

$$h\nu_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} \quad (1.2)$$

Это приводит к увеличению ширины запрещенной зоны за счет появления зазора между дном зоны проводимости и нижним электронным, а также дном валентной зоны и верхним дырочным уровнем ($h\nu_{01}$ на рис. 1.1).

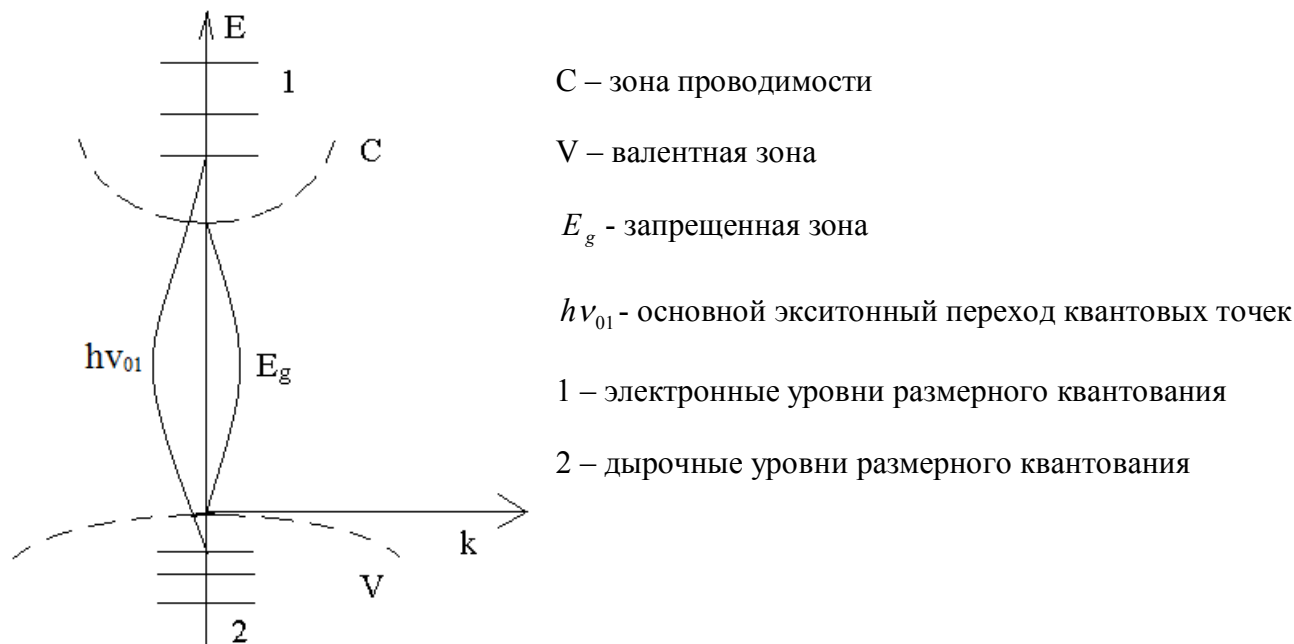


Рис. 1.1. Схема энергетической структуры полупроводниковой квантовой точки.

Огромный практический интерес к квантовым точкам обусловлен самой природой размерного квантования – изменение всех свойств наноструктуры происходит с изменением ее размера. При зависимости энергии от радиуса как $h\nu_{ln} \sim \frac{1}{r^2}$ уровни квантовых точек

оказываются похожими на атомарные, но спектр и величины переходов можно корректировать, меняя радиус образцов. Менять подобным образом зонную структуру в макроскопических структурах невозможно. Поэтому, свойства квантовых точек позволяют создавать ряд новых приборов, например лазеры с заданными длинами волн.

В случае более слабого размерного квантования, при $a_h \ll r \ll a_e$, надо учитывать взаимодействие электрона и дырки. Энергия движения электрона гораздо больше, чем энергия тяжелой дырки и в энергетическом спектре дискретные линии превращаются в серию близко расположенных линий, отвечающих разным значениям орбитального числа. Главное в этом случае то, что движение таких линий с изменением радиуса квантовых точек в первом приближении описывается формулой (1.1), то есть в соответствии с формулой для приведенной массы носителей заряда определяется массой электрона и его размерным квантованием.

В последнем случае, при $a_h, a_e \ll r$ сдвиг экситонной линии с изменением радиуса квантовой точки будет происходить за счет размерного квантования движения экситона как целого, и можно рассмотреть только движение центра тяжести. В данном случае сдвиг экситонного уровня с изменением радиуса квантовой точки определяется полной массой экситона $M = m_e + m_h$.

При хорошем качественном описании вышеописанная модель не подходит для точного количественного исследования спектральных характеристик полупроводниковых квантовых точек. Во-первых, основным предположением было то, что форма квантовых точек идеально шарообразная. На самом деле существует несколько способов создания нульмерных наноструктур, о которых будет сказано в 1.4.1, а созданные разными методами квантовые точки обладают несколько разными свойствами с большей или меньшей сферичностью [8]. Таким образом, размер квантовых точек в пространстве не является одинаковым и постоянным, а значит и расчет энергетических уровней требует существенной доработки. Такие расчеты были предприняты [8, 14] и показали небольшие отклонения по сравнению с величинами уширения в случае, например, коллоидных квантовых точек, используемых в данной работе. Во-вторых, в первоначальной модели учитывалось наличие в объемном полупроводнике только двух зон: электронов и дырок. Поэтому для различных полупроводников требуется учет реальных структур их валентной зоны и зоны проводимости.

1.1.3. Экситоны в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах

Поглощение фотона приводит для объемных полупроводников к продвижению электрона в зону проводимости, оставляя дырку в валентной зоне. Существование электронов и дырок в кристалле неизбежно приводит к их взаимному кулоновскому взаимодействию: электрон и дырка будут притягиваются друг к другу. Это новая структура, которая состоит из связанной пары электрон – дырка, называется экситоном [9] и образуют квазичастицу, аналогичную атому позитрония, состоящего из электрона и позитрона, чьи массы близки. При образовании экситона в кристаллическую решетку высвобождается кинетическая энергия. Эта потеря энергии называется энергией связи экситона и, если экситону придать достаточное количество энергии, электрон и дырка смогут компенсировать кулоновскую силу, которая держит их. Следовательно, полная энергия самого экситона - это разница между энергией запрещенной зоны и энергией связи экситонов. Важно отметить, что любые возбуждения быстро релаксируют к состоянию экситона, из-за этого, экситон является самым низким возбужденным состоянием энергии, которые образуются внутри кристалла.

Энергия связи экситона в полупроводниках выражается формулой

$$E_{ex} = \frac{e^2}{2\epsilon a_{ex}}, \quad (1.3)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость, а a_{ex} - эффективный Боровский радиус образовавшегося экситона, который описывает среднее расстояние между электроном и дыркой в экситоне. Боровский радиус экситона $a_{ex} = \hbar^2 \epsilon / \mu e^2$ базируется исключительно на химическом составе кристаллической решетки и является функцией только диэлектрической проницаемости полупроводника ϵ и эффективной массы экситона μ . Чем больше радиус Бора экситона, тем слабее энергия связи экситонов. В объемных полупроводниках (кристаллах с высокой диэлектрической проницаемостью) радиус экситона может составлять порядка десятка нанометров (для CdSe радиус Бора ~ 5 нм), то есть в них могут существовать экситоны Ванье-Мотта - экситоны большого радиуса, размер которых велик по сравнению с периодом кристаллической решетки, и низкой энергии связи порядка нескольких мэВ. При комнатной температуре экситонные переходы не наблюдаются в спектрах поглощения полупроводников, так как эта энергия значительно меньше тепловой энергии $kT = 26$ мэВ. Из-за большого эффективного радиуса и малой энергии связи экситона электроны и дырки в полупроводниках связаны слабо и могут распадаться на индивидуальные носители, как говорилось выше.

В нанокристаллах экситоны проявляют другие свойства, чем в объемном

полупроводнике. Это связано с тем, что мало пространственное разделение зарядов, поэтому их волновые функции сильно перекрываются. При двумерном ограничении экситонов их эффективный радиус уменьшается вдвое, а энергия связи увеличивается вчетверо [5]. Таким образом, для некоторых полупроводниковых квантовых нитей экситоны уже могут быть наблюдаемы в спектрах поглощения, но все еще могут распадаться на электроны и дырки. При одномерном и двумерном ограничении радиус экситона еще сильнее уменьшается, электрон и дырка становятся близкорасположенными в кристалле, а энергия их связи становится значительной. При этом экситоны становятся возможным наблюдать при комнатных температурах, но электрон и дырка теряют возможность распада.

Энергетический спектр уровней в квантовых точках будет отличаться от полученного в (1.2) на величину энергии связи экситона [15]:

$$\hbar \nu_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - E_{ex} \quad (1.4)$$

Слагаемое $\sim 1/r^2$, как и в (1.2) описывает квадратично зависящее от размера квантовых точек квантовое ограничение. А так как в квантовых точках эффективный радиус экситона уменьшается настолько, что уже определяется собственно размером квантовых точек, то энергия связи экситона E_{ex} становится пропорциональна $1/r$. Вклад этой поправки становится не очень существенным для маленьких квантовых точек, а ее учет ведет только к длинноволновому сдвигу в спектре поглощения. Таким образом, в действительности в квантовых точках не существует непосредственно квазичастиц экситонов [16] - электронно-дырочных состояний, связанных взаимным кулоновским притяжением и при этом способных термически диссоциировать на свободные электроны и дырки. Энергии кулоновского взаимодействия в квантовых точках хотя и больше, чем характерная для двух- и одномерных систем, по-прежнему намного меньше, чем энергия размерного квантования. Тем не менее, термин «экситон» обычно используется для описания дискретных состояний в квантовых точках. Это позволяет подчеркнуть сильное кулоновское взаимодействие между электронами и дырками в случае трехмерного размерного квантования.

§1.2. Нелинейные эффекты в полупроводниковых квантовых точках при высоких уровнях оптического возбуждения

Мощным методом для исследования электронных и колебательных свойств различных систем является оптическая спектроскопия. В физике полупроводников такие методы как измерение и исследование поглощения, отражения, люминесценции и рассеяния света предоставили информацию о разнообразии электронной зонной структуры, фононов, нелинейных и транспортных свойствах полупроводников, а также о свойствах дефектов поверхностей и границ разделов сред. Линейные и нелинейные оптические свойства полупроводниковых квантовых точек интенсивно изучаются в последние десятилетия в связи с их трехмерным квантованием, придающим им ряд интересных особенностей.

Линейные свойства полупроводниковых квантовых точек достаточно хорошо изучены [17]. Оптические эффекты, характер которых зависит от интенсивности излучения, являются нелинейными и в настоящее время важное место в экспериментальных исследованиях нанокристаллов занимают методы нелинейной оптики. С применением мощных ультракоротких импульсов лазеров появилось множество данных о нелинейных оптических процессах в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах. Среди исследований нелинейно-оптических свойств таких систем должны быть отмечены такие, как эксперименты по двухфотонному поглощению [18], нелинейному просветлению [19], четырехфотонному взаимодействию [20], генерации второй гармоники [21, 22], рэлеевскому рассеянию [23] и резонансному рамановскому рассеянию [24].

1.2.1. Насыщение поглощения в двухуровневой системе

При прохождении через полупроводниковые квантовые точки возбуждающего излучения низкой интенсивности происходит поглощение фотона и переход электрона на более высокий энергетический уровень, а интенсивность прошедшего света уменьшается по закону Бугера $I_{пр} = e^{-\alpha z}$. При высоких уровнях накачки проявляется нелинейный эффект насыщения, который обусловлен заполнением возбужденных энергетических состояний [25]. Процесс насыщения идет эффективнее в квантовых точках малого размера, потому что расстояние между уровнями размерного квантования в них больше тепловой энергии при комнатной температуре (26 мэВ) и возбужденные носители не могут термализоваться на состояния, расположенные выше по энергии - не происходит термического опустошения возбужденного состояния.

Для основного экситонного перехода в одиночной квантовой точке можно

рассматривать низший электронный E_2 и верхний дырочный E_1 уровни как двухуровневую систему (рис. 1.2), где сначала оба электрона находятся на основном уровне в невозбужденном состоянии. При поглощении фотона $h\nu \approx E_2 - E_1$ квантовой точкой его энергия передается одной из электронно-дырочных пар, за счет чего электрон переходит на возбужденный уровень E_2 . Если оба электрона перейдут на верхний уровень E_2 , он насытится и квантовая точка и перестанет поглощать – «просветлится» [26]. В используемом в данной работе коллоидном растворе содержится массив квантовых точек. В этом случае эффект насыщения поглощения должен быть описан как выравнивание в результате заполнения состояний заселенностей рабочих уровней внешними полями [25] в модели двухуровневой системы (рис. 1.2). Скорость изменения населенности верхнего уровня N_2 складывается из процессов поглощения и вынужденного излучения, а также спонтанных излучательных и безызлучательных переходов и может быть записана как

$$\frac{dN_2}{dt} = -W(N_2 - N_1) - \frac{N_2}{\tau}. \quad (1.5)$$

где N_1 и N_2 плотности числа частиц на нижнем и верхнем уровнях соответственно, W - вероятность перехода, τ - время жизни носителя.

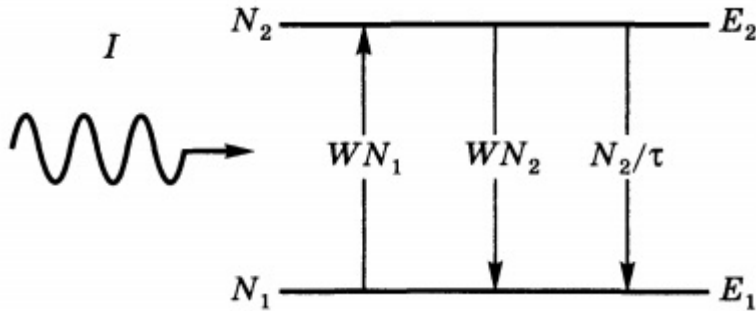


Рис. 1.2. Взаимодействие двухуровневой системы с мощной световой волной [25].

Считая, что суммарная населенность N_t двух уровней остается неизменной во времени $N_1 + N_2 = N_t = \text{const}$ и введя параметр разницы населенностей $\Delta N = N_1 - N_2$ уравнение (1.5) преобразуется к виду $\dot{N} = \Delta N \left(\frac{1}{\tau} + 2W \right) + \frac{1}{\tau} N_t$. В стационарном режиме при $(d\Delta N/dt) = 0$

$$\Delta N = \frac{N_t}{1 + 2W\tau} \quad (1.6)$$

При вероятности перехода $W = \frac{\sigma I}{h\nu}$ (где σ – сечение поглощения для рассматриваемого перехода) выражение (1.6) представимо виде

$$\frac{\Delta N}{N_t} = \frac{1}{1 + I/I_s}, \quad (1.7)$$

где $I_s = \frac{h\nu}{2\sigma\tau}$ – интенсивность насыщения [27].

Для коэффициента поглощения α выражение (1.7) преобразуется к виду

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1+S}, \quad (1.8)$$

где α_0 - коэффициент поглощения в отсутствие насыщающей волны на частоте ν , а $S = I/I_s$ - параметр насыщения. Данное выражение выполняется в случае если частота поля и частота перехода одинаковы, если же это не так, то [28]

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1+S+\delta^2}, \quad (1.9)$$

где $\delta = \frac{\nu-\nu_{21}}{\gamma_{21}}$ - расстройка частоты поля ν от частоты перехода ν_{21} , γ_{21} - спектральная ширина линии.

На рис. 1.3 показана зависимость коэффициента поглощения α от частоты падающего излучения при различных параметрах насыщения. Она симметрична относительно резонанса и показывает уменьшение поглощения с ростом насыщения и/или при нерезонансном возбуждении перехода. Таким образом, чем выше интенсивность света, тем большее количество квантовых точек в коллоидном растворе будет насыщено, то есть с ростом интенсивности света поглощение уменьшается и должно выходить на насыщение (константу).

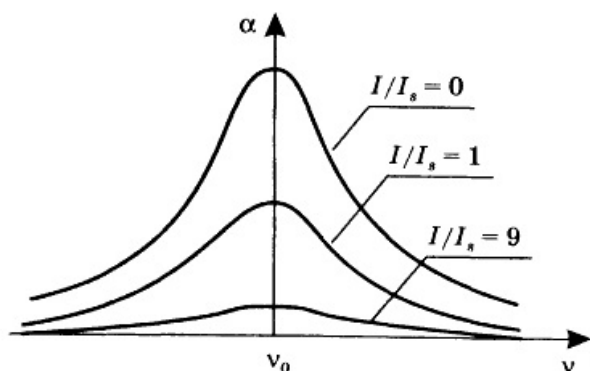


Рис. 1.3. Зависимость коэффициента поглощения от частоты падающего излучения при различной степени насыщения [25].

1.2.2. Механизмы рекомбинации в полупроводниковых наноструктурах

При возбуждении полупроводника короткими мощными импульсами света для возвращения обратно в невозбужденное состояние электронно-дырочные пары (экситоны) могут рекомбинировать либо излучательно, либо безызлучательно. Временные масштабы для каждого события очень сильно зависят от таких параметров, как зонная структура, избыточная энергия, плотность возбуждения, температура решетки и так далее [29].

Излучательный распад - фотолюминесценция, то есть механизм рекомбинации, при котором энергия возбужденного носителя отдается на излучения фотона света (рис. 1.4а) [30]. В квантовых точках вероятность излучательной рекомбинации электронов и дырок увеличивается из-за существенно большего перекрытия их волновых функций. Фотолюминесценция является линейным эффектом, то есть пропорционально зависящим от интенсивности возбуждающего излучения. В квантовых точках времена излучательной рекомбинации основного экситонного перехода могут составлять от единиц до десятков наносекунд [17, 31, 32].

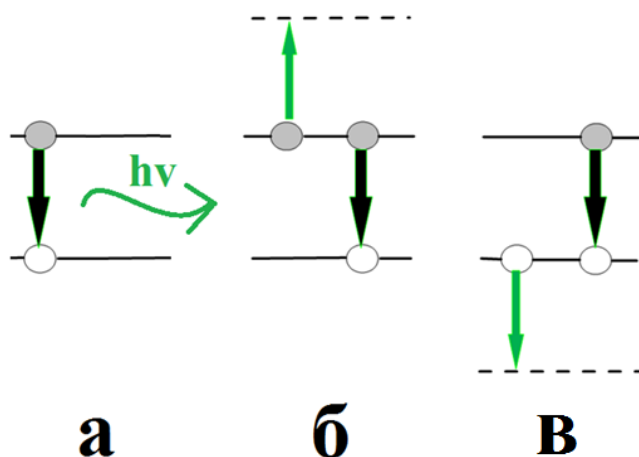


Рис. 1.4. Схема излучательной (а) рекомбинации и безызлучательной Оже-рекомбинации экситонов: с участием электрона (б), с участием дырки (в).

Безызлучательный распад может происходить в виде различных процессов, при которых высвободившаяся энергия передается другой частице или квазичастице, а не на излучение фотона. Результат этой передачи в том, что возбужденный электрон возвращается в основное состояние, в то время как носители, принявшие энергию, переходят в возбужденное состояние [10]. Одним из этих процессов является рассеивание энергии возбуждения на колебания решетки или переход в тепло (передача энергии фононам) [33].

Оже-рекомбинация является безызлучательным механизмом рекомбинации в полупроводниках, при котором энергия возбужденного состояния передается другому носителю заряда [30]. Когда энергия рекомбинации передается электрону, он возвращается на невозбужденный уровень, при этом передает свою энергию другому электрону и тот поднимается вверх по энергии (рис. 1.4б). Рекомбинация с дыркой проходит аналогично: электрон переходит на невозбужденный уровень, передает свою энергию дырке, и та опускается на уровень ниже (вверх по энергии для дырок) (рис. 1.4в). Из вышесказанного следует, что безызлучательная Оже-рекомбинация является процессом многочастичным [31], поэтому существует для многоэкситонных состояний. Таким образом, ее динамика и спектральные свойства в значительной степени обусловлены экситон-экситонными

взаимодействиями. Оже-рекомбинация обладает рядом универсальных для нанокристаллов особенностей:

- Времена Оже-рекомбинации имеют сильную степенную зависимость от размера нанокристалла [34]. Именно из-за быстро укорачивающегося времени Оже-рекомбинации по мере уменьшения размера нанокристалла, влияние безызлучательного канала рекомбинации весьма существенно для квантовых объектов малых размеров [35]. Времена Оже-распада для квантовых точек могут составлять от нескольких пикосекунд до нескольких сотен пикосекунд [36].

- Времена излучательной рекомбинации τ_u и времена Оже-рекомбинации τ_0 связаны соотношением [37] $\tau^{-1} = \tau_u^{-1} + \tau_0^{-1}$. При малых уровнях возбуждения Оже-процесс неактивен и излучательная рекомбинация является основной: $\tau \cong \tau_u$. При возбуждении более одной электронно-дырочной пары на квантовую точку времена рекомбинации резко уменьшаются за счет быстрого безызлучательного Оже-распада экситонов так как $\tau_0 \ll \tau_u$.

- Оже-рекомбинация приводит к быстрому уменьшению населенности возбужденных энергетических уровней при высоком уровне возбуждения, что связано со степенной зависимостью скорости рекомбинации от концентрации экситонов (N - число возбужденных в квантовой точке электронно-дырочных пар) [34, 38-40]

$$\tau_0 \sim N^{-2} \sim I_0^{-2}. \quad (1.10)$$

Таким образом, безызлучательная Оже-рекомбинация может происходить только при высоких интенсивностях I_0 , способных возбуждать более одного экситона на квантовую точку.

Сверхбыстрый безызлучательный Оже-распад мультиэкситонов представляет главное препятствие для осуществления генерации в нанокристаллах. Из-за быстрого сокращения времени Оже-рекомбинации с уменьшением радиуса нанокристалла становится принципиально трудным достигнуть оптического усиления и режимов усиленного спонтанного излучения на коротких длинах волн, которые требуют использования нанокристаллов небольших размеров. Одним из подходов к разделению управления излучательными длинами волн и контролирования темпов Оже-рекомбинации является использование удлинённых квантовых стержней. В квантовом стержне энергия ограничения определена, прежде всего, ее размерностью вдоль короткой стороны, в то время как постоянные времена Оже определены объемом стержня. Также для подавления Оже-рекомбинации используют инвертированные гетеронанокристаллы, созданные таким способом, что электроны и дырки были делокализованы во внешнем и внутреннем слоях [41] (наноструктуры II типа, см. п. 1.4.2).

Используя эти структуры, возможно получить относительно медленные времена Оже-распада (определяемые полным объемом гетеронанокристалла) одновременно с большими энергиями ограничения (определяемыми толщиной оболочки) [42].

1.2.3. Эффект Штарка в полупроводниковых квантовых точках

При приложении к полупроводникам и полупроводниковым наноструктурам электрического поля могут происходить сдвиги энергетических зон или уровней вследствие эффекта Штарка [43, 44]. Для наноструктур это явление в литературе часто носит отдельное название квантово-размерного эффекта Штарка [45, 46]. Для квантовых точек в постоянном электрическом поле длинноволновые сдвиги дискретных энергетических уровней могут составлять десятки и даже сотню мэВ [47, 48].

Существует эффект Штарка во внешних переменных полях, к которому можно отнести динамический эффект Штарка, хорошо известный в физике атомного ядра и приводящий к сдвигу (расщеплению) уровней энергии сильным нерезонансным (резонансным) оптическим полем [49]. В полупроводниковых наноструктурах сдвиги различны для различных расстроек возбуждающих частот от резонанса [50]: смещение энергетических уровней под воздействием мощного излучения противоположно по знаку отстройке частоты излучения от резонанса. То есть для частот возбуждения, больших резонанса, происходит низкоэнергетический (красный) сдвиг основного экситонного перехода, а для частот больше резонанса - высокоэнергетический (синий) сдвиг. Также было обнаружено восстановление в спектре поглощения через несколько пикосекунд после штарковского сдвига [51]. Наконец, если световое поле находится почти в резонансе с энергией перехода между двумя уровнями, то вместо вышеописанного сдвига ожидается штарковское расщепление уровней [49].

Из вышесказанного следует, что эффект Штарка в оптическом поле имеет смысл рассматривать только для одиночных квантовых точек или ансамблей квантовых точек, чьи переходы отстроены от частоты возбуждающего излучения в одну сторону. В данной работе используются коллоидные растворы квантовых точек с различными расстройками частот для квантовых точек различных размеров. Таким образом, сдвиг спектра поглощения коллоидного раствора квантовых точек не должен быть существенен (дисперсия по размерам перекрывает возможное смещение энергетических уровней различных квантовых точек в растворе) [52].

При высоких уровнях оптической накачки штарковский сдвиг может быть вызван не только внешним, но и внутренним электрическим полем. Если используется высокая оптическая накачка квантовых точек, носители зарядов могут захватываться на поверхность и

становятся разделенными в пространстве [53, 54]. Это приводит к их кулоновскому взаимодействию и служит причиной образования собственного (внутреннего) электрического поля, величина которого соответствовала бы одному электрону или дырке в ловушке вблизи поверхности квантовой точки. Большинство экспериментальных работ [55-57] и теоретических моделей [58, 59] предполагает, что носитель выбрасывается из квантовой точки, оставляя ее заряженной и неизлучающей, а затем возвращается в квантовую точку, чтобы нейтрализовать ее и излучить фотон. Носители могут покидать квантовые точки с помощью квантового туннелирования [60, 61] через потенциальный барьер на поверхности. Исследования электростатической силовой микроскопией одиночных квантовых точек CdSe недавно показали положительные заряды, присутствующие на некоторых из квантовых точек [62] даже после воздействия только дневным светом.

Можно рассмотреть несколько возможных механизмов захвата носителей на поверхность квантовых точек, показанных на рис. 1.5. В модели предполагается [54], что после непрерывного лазерного возбуждения и образования экситонов, электрон или дырка локализуются вблизи поверхности квантовой точки, оставляя противоположный делокализованный носитель заряда внутри ядра квантовой точки. После этой начальной локализации заряда или ионизации (рис. 1.5а) делокализованные носители заряда также могут быть локализованы, что приведет к нейтрализации ядра квантовой точки, но произойдет изменение электрического поля в окружении квантовой точки. Если оболочка квантовой точки окружена зарядами по процессу на рис. 1.5а, то после последующей ионизации заряд, локализованный в оболочке квантовой точки, может релаксировать обратно в ядро квантовой точки, рекомбинируя там с делокализованным носителем заряда, после чего результирующее электрическое поле изменится (рис. 1.5б). Или (рис. 1.5в) кулоновское взаимодействие может привести к постоянной реорганизации локализованных носителей заряда, присутствующих в оболочке квантовой точки даже после того, как тот же заряд релаксирует обратно в ядро и рекомбинирует с изначально делокализованным зарядом. Все вышеперечисленные механизмы (рис. 1.5а, б, в) приведут к созданию поверхностного диполя и изменению локального электрического поля.

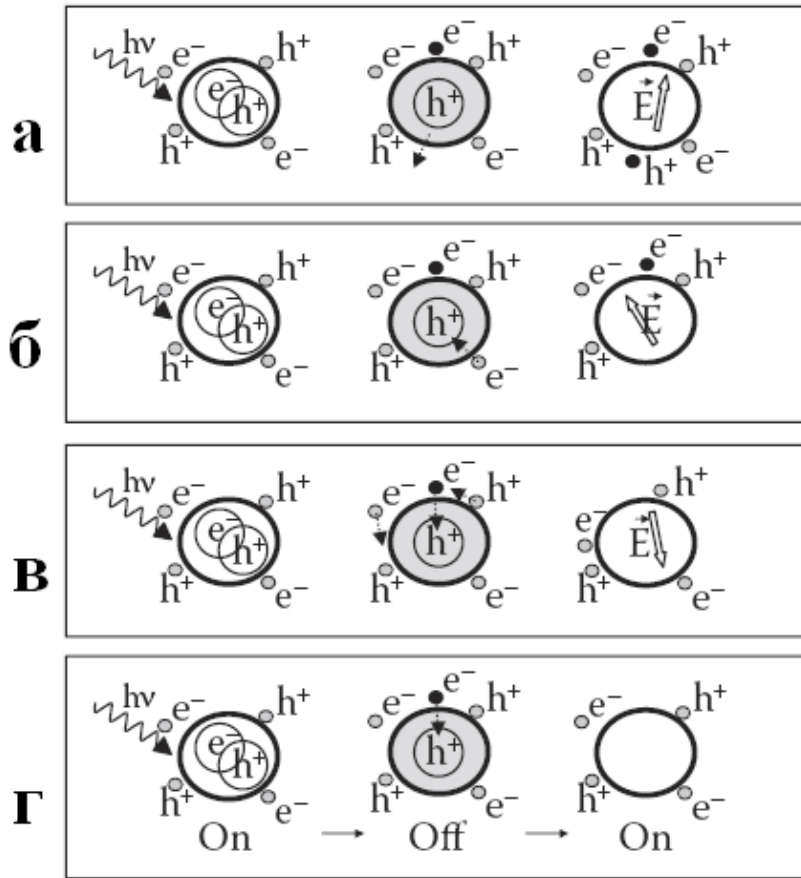


Рис. 1.5. Возможные механизмы захвата и перераспределения зарядов и корреляции с изменениями локального электрического поля [54]. (а) Электрон и дырка становятся локализованными независимо от других зарядов, окружающих квантовую точку. (б) Электрон из ядра локализуется на поверхности, но заряд из окружения захватывается в ядро. (в) Хотя тот же электрон, который был первоначально локализован, возвращается в ядро рекомбинировать с делокализованной дыркой, распределение зарядов, окружающих квантовую точку, изменяется. (г) Тот же первоначально локализованный электрон возвращается в ядро квантовой точки рекомбинировать с делокализованной дыркой и нет никаких изменений в локальном электрическом поле вокруг квантовой точки.

В наноструктурах энергетически разделенные после поглощение фотона электроны и дырки могут индуцировать в потенциальных барьерах внутренние электрические поля, что вследствие эффекта Штарка приводит к сдвигу уровней энергии электронов и дырок и должно влиять на энергии межзонных оптических переходов: спектры одиночных квантовых точек выражают это изменение как значительный штарковский сдвиг частоты излучения [54]. Если в квантовой точке создается локальное электрическое поле, созданное первой электронно-дырочной парой [36], то оно может изменять положение уровня поглощения электрона, остающегося в валентной зоне в результате зарядово-индуцированного эффекта Штарка (рис. 1.6а) [16]. Если амплитуда штарковского сдвига Δ_s сравнима или больше ширины

энергетической линии, то это может изменять поглощение в системе (рис. 1.6б). Эффект Штарка может быть описан в терминах кулоновского взаимодействия экситона, созданного изначально, и экситона, созданного в результате акта второго взаимодействия [63]: штарковский сдвиг $\Delta_S = \Delta_{xx}$ определяется энергией экситон-экситонного взаимодействия $\Delta_{xx} = E_{xx} - 2E_x$, где E_x , E_{xx} - энергии одиночного экситона и биэкситона соответственно. Энергия Δ_{xx} зависит от распределения плотности электрического заряда в пространстве [64].

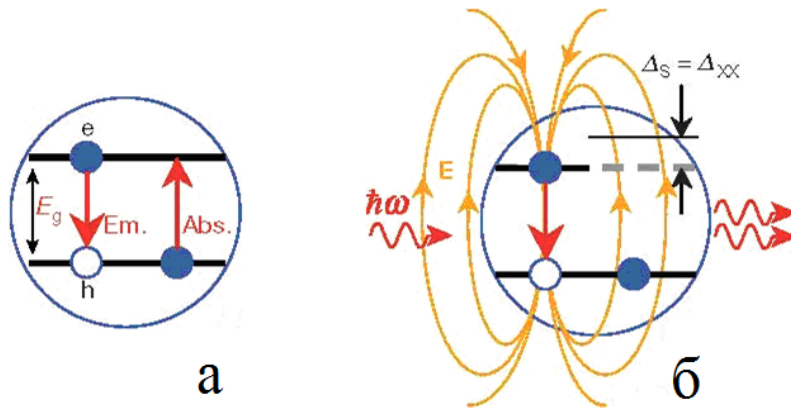


Рис. 1.6. Зарядово-индуцированный штарковский сдвиг в двухуровневой системе [36].

Важен знак энергии экситон-экситонного взаимодействия Δ_{xx} , который определяет направление сдвига линии поглощения по отношению к линии излучения. В используемых в работе квантовых точках первого типа кулоновское взаимодействие приводит к пространственному упорядочению зарядов таким образом, что энергия биэкситона меньше удвоенной энергии одиночного экситона [19] $\Delta_{xx} < 0$, то есть экситон-экситонному притяжению. При $\Delta_{xx} < 0$, переход, соответствующий поглощению, опускается по энергии (то есть происходит длинноволновый сдвиг поглощения основного экситонного перехода).

Таким образом, подлинная природа зарядово-индуцированного эффекта Штарка еще не до конца ясна, но он может приводить к изменению поглощения квантовых точек и быть как конкурирующим, так и сопутствующим эффекту заполнения состояний.

1.2.4. Процесс фотозатемнения в полупроводниковых квантовых точках

Действие мощного резонансного возбуждения может приводить к периоду фотозатемнения квантовых точек (photodarkening) после возбуждения [65]. Существует множество возможных причин фотодеградации: химические процессы, протекающие в коллоидных растворах под действием мощного излучения и возможного нагрева растворов [66], увеличение времен жизни носителей на высоких энергетических уровнях [67], появление дополнительных каналов рекомбинации [68], фотоионизация вследствие захвата носителей на

поверхность квантовых точек [69]. Применительно к процессу фотозатемнения, имеет смысл не рассматривать их по отдельности, а обсуждать их совместное влияние.

В экспериментах по фотозатемнению [34, 55, 70] квантовые точки с одним делокализованным носителем заряда были описаны как темные квантовые точки. Когда заряженная квантовая точка поглощает фотон и создает экситон, она становится квазитрехчастичной системой. Безызлучательная передача энергии от этого образовавшегося экситона к одиночному носителю заряда быстрее [68], чем излучательная рекомбинация экситона. Таким образом, в рамках этой модели переход от «светлых» к «темным» квантовым точкам происходит из-за захвата электрона или дырки, оставляющего один делокализованный носитель (электрон или дырку) в ядре квантовой точки [63]. Переход от темных к светлым квантовым точкам (восстановление оптических свойств) происходит через повторный захват первоначально локализованного носителя обратно в ядро квантовой точки, или же через захват другого носителя из близлежащих ловушек [66]. Одновременно показано [71], что спектральные сдвиги поглощения могут быть вызваны изменяющимся локальным электрическим полем вокруг квантовой точки, то есть речь идет о штарковском сдвиге в заряженной квантовой точке.

Эти обе модели могут быть объединены, используя предположение, что заряженная квантовая точка является темной квантовой точкой [68]. Однако, модель не обязательно требует, чтобы процесс фотозатемнения всегда сопровождался сдвигом частоты излучения (рис. 1.5г). Если темный период был создан и убран с помощью локализации и перезахвата такого же заряда без постоянной реорганизации зарядов в оболочке, то частота излучения не изменится. Любые изменения в частоте излучения во время действия этого механизма были бы полностью термически наведенными, и такие маленькие спектральные сдвиги наблюдаются [65]. Вероятно, такой путь рекомбинации преобладает, большинство периодов фотозатемнения не сопровождаются сильными сдвигами частот. Фотозатемнение было обнаружено в одиночных квантовых точках как прерывистость (мигание) фотолюминесценции как в коллоидных нанокристаллах [55-57], так и в эпитаксиально выращенных [60, 61].

§1.3. Нелинейные оптические свойства полупроводниковых наноструктур при двухфотонном возбуждении

Так как трехмерное ограничение коренным образом изменяет электронный энергетический спектр нанокристаллов по сравнению с объемными материалами, то исследование многофотонных процессов и учет правил отбора открывают дополнительные возможности для изучения электронной структуры таких систем [64] и являются перспективными для применения в оптоэлектронике. Среди них двухфотонное поглощение является одним из распространенных механизмов и находит разнообразные применения в оптической связи, в том числе для оптических переключателей [72]. Были опубликованы сообщения о двухфотонной спектроскопии для нанокристаллов в различных режимах ограничения: сильном ограничении для CdS и CdSe в работах [23, 73] и слабом ограничении для CuCl в работах [74, 75]. Кроме того, двухфотонная спектроскопия представляет особый интерес как один из методов исследования высших возбужденных состояний нанокристаллов [76], так как использование двух фотонов обеспечивает потенциально мощный пробный импульс в высокоэнергетичной зоне [77] и дает информацию, дополняющую линейную спектроскопию [78]. Тем не менее, величина и частотная зависимость нелинейного показателя преломления n_2 , и коэффициента двухфотонного поглощения β остаются не совсем понятны. Некоторыми авторами экспериментально установлено, что квантовые точки обладают n_2 и β такого же порядка и аналогичной дисперсией, что и объемные материалы [64, 79, 80], однако другие авторы сообщают результаты для n_2 и β , которые значительно отличаются от объемных [81-83].

Двухфотонное поглощение не подчиняется линейному закону Бугера, изменение интенсивности излучения S при нелинейном двухфотонном поглощении описывается уравнением [27, 84] с нелинейной зависимостью прошедшей интенсивности излучения от падающей:

$$dS/dz = -\alpha S - \beta S^2, \quad (1.11)$$

где α и β - коэффициенты соответственно линейного и нелинейного поглощения света. При двухфотонном поглощении могут поглощаться фотоны, энергия каждого из которых меньше энергетического зазора между уровнями, но их суммарная энергия достаточная для перехода носителя заряда в возбужденное состояние. Двухфотонное поглощение идет через виртуальный уровень, созданный первым фотоном. Переход носителя в конечное энергетическое состояние происходит с поглощением второго фотона. В полупроводниках переходы между валентной зоной и зоной проводимости могут происходить через любые виртуальные состояния, однако

вероятность такого перехода зависит от разницы между суммой энергий двух фотонов и энергией перехода, в соответствии с соотношением:

$$W(\nu) \sim \delta(E_C - E_V - h\nu_1 - h\nu_2), \quad (1.12)$$

где ν_1 и ν_2 – частоты фотонов, E_V и E_C – энергии валентной зоны и зоны проводимости, соответственно. При поглощении двух фотонов одинаковой частоты вероятность перехода преобразуется к виду

$$W(\nu) \sim \delta(E_C - E_V - 2h\nu), \quad (1.13)$$

а коэффициент двухфотонного поглощения β может быть выражен через эту вероятность как

$$\beta(\nu) = 2h\nu \frac{W}{I}. \quad (1.14)$$

Все вышеописанные выражения остаются верны для полупроводниковых квантовых точек, если E_V и E_C – энергии электронных и дырочных уровней размерного квантования. Для массивов квантовых точек с дисперсией размеров коэффициент двухфотонного поглощения системы β может быть выражен аналогично (1.14) через вероятность двухфотонного поглощения отдельных квантовых точек

$$\beta(\nu) = 2h\nu \frac{n}{I} \int f(r) W(\nu) dr, \quad (1.15)$$

где r – радиус, а n – концентрация квантовых точек, $f(r)$ – функция распределения квантовых точек по размеру [85].

Линейное однофотонное и двухфотонное поглощение света в полупроводниковых квантовых точках с прямой запрещенной зоны были описаны теоретической моделью, основанной в приближении метода эффективной массы для известной четырехзонной модели полупроводников [86, 87]. Были проанализированы [87] оптические межзонные и внутризонные переходы в полупроводниковых квантовых точках, влияние на них сильного ограничения, а также скорости двухфотонной генерации электронно-дырочных пар в квантовых точках. Были получены аналитические выражения для коэффициента двухфотонного поглощения для режима сильного пространственного ограничения с учетом распределения нанокристаллов по размерам (радиусам r) [85, 87]. Установлено, что коэффициент двухфотонного поглощения зависит от плотности возможных переходов, а эта плотность пропорциональна r^2 . Поэтому для небольших квантовых точек число возможных переходов в единицу энергии ниже (так как больше расстояние между энергетическими уровнями) и, следовательно, вероятность двухфотонного поглощения уменьшается. Кроме того, квантовое ограничение приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, которая аналогичным образом дает уменьшение коэффициента двухфотонного поглощения. Также в дополнение к (1.12) показано повышение коэффициента

двухфотонного поглощения при приближении энергии пробного фотона к краю линейного поглощения [87]. Это означает, что, как и в объемных полупроводниках, для той же двухфотонной энергии, становится более вероятным поглощение двух фотонов различных энергий, чем двух фотонов с одинаковой энергией. Это происходит потому, что в невырожденном случае один из фотонов имеет энергию ближе к E_g и, следовательно, ближе к состоянию промежуточного резонанса.

Теория [87] находится в согласии с экспериментом [88]: спектры двухфотонного поглощения в системах с полупроводниковыми квантовыми точками отличаются от спектров двухфотонного поглощения для объемных полупроводников и зависят от размеров квантовых точек предсказанным образом. Кроме того, показано, что наблюдается [89] сдвиг пика фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении относительно однофотонного: полоса излучения при двухфотонном возбуждении немного ($\sim$ десятка мэВ) смещается в сторону меньших энергий по отношению к аналогичной при однофотонном возбуждении и это смещение также зависит от размеров нанокристаллов. Показано [89], что этот сдвиг связан с разницей между зависимостями коэффициентов одно- и двухфотонного поглощения от размера.

§1.4. Методы создания полупроводниковых квантовых точек

1.4.1. Основные методы роста наноструктур

За последние несколько десятков лет человечество научилось управлять структурами нанометровых масштабов. В то время как наноматериалами могут быть названы любые органические или неорганические материалы нанометровых размеров, в физике полупроводников речь идет структурах пониженной размерности, известных как наночастицы или наноструктуры. Эти маленькие структуры полупроводниковых атомов использовались уже в течение многих веков, но только во второй половине 20 века начал развиваться их научный и технический потенциал. На практике полупроводниковые квантовые точки получают несколькими способами: травлением поверхности с целью соответственного ограничения степеней свободы носителей заряда, методами коллоидной химии, молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксией. При травлении размеры точек составляют десятки нанометров, однако, такой метод не позволяет получать структуры нужного качества. Причина лежит, в частности, в неодинаковых скоростях реакции материала с травителем, обусловленных дефектами, различными кристаллографическими направлениями и так далее.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии заключается в осаждении атомов с возможностью контроля роста с точностью до монослоя [90]. На полупроводниковую подложку

напыляют с высокой точностью слои из другого полупроводника, и по мере наращивания слоев атомы начинают собираться в кластеры, так как при существенном отличии параметра кристаллической решетки подложки от параметра выращиваемого кристалла более энергетически выгодным является образование островков, нежели равномерная поверхность с однородным натяжением [91]. Образовывая островки имеющие форму пирамид, кристалл стремится снять возникающее механическое напряжение, которое образуется вследствие упругой деформации [90]. При этом вершины пирамид могут служить зародышами для роста нового слоя таких же пирамидальных квантовых точек. Благодаря этому стало возможным изготавливать СВЧ и оптические приборы, требующие высокой точности исполнения. Преимуществом данного метода является возможность создания строго упорядоченных квантовых точек одинаковых размеров и даже их горизонтальных и вертикальных массивов. Однако, существуют и недостатки этого метода: пирамидальная форма не может быть описана моделью шарообразных объектов, а, значит, становится невозможным рассматривать данные структуры как атомоподобные с высокой точностью. Кроме того, такой метод очень сложен и дорог в исполнении. В методе газофазной эпитаксии происходит аналогичное молекулярно-лучевой эпитаксии выращивание монокристаллов, но требуемое вещество осаждается из газовой фазы на подложку в результате химических реакций. При рассогласовании параметра решетки подложки и кристалла аналогично образуются островки за счет уменьшения энергии упругих деформаций, как и при молекулярно-лучевой эпитаксии.

В то время как эти методы широко применимы для производства сложных (послойных или периодичных) структур, они ограничены в производимых масштабах и используемых материалах. Поэтому в настоящее время важную роль играют нелитографические методы создания наноструктур, такие как химические. На самом деле химически наноматериалы люди получают в течение многих сотен лет, не подозревая об этом: многие цветные стекла (например, витражи соборов) представляют собой наночастицы различных размеров, самоорганизованные в стекле. Однако, осознанная роль химии в синтезе неорганических наноструктур относительно молода [92]. Преимуществом данного метода является возможность получать атомоподобные шарообразные структуры (то есть с наименьшим отклонением формы квантовых точек от сферических среди всех вышеописанных методов) [92]. Так же метод коллоидной химии позволяет получать нанокристаллы с минимальными внутренними упругими напряжениями и наличием меньшего числа дефектов, обладает низкой стоимостью производства. К недостаткам данного метода следует отнести то, что квантовые точки получаются разных размеров, что дает уширение в размерах и спектрах образцов, но в условиях современной химии возможно получение квантовых точек, отличающихся по размеру всего

лишь на несколько процентов.

1.4.2. Синтез коллоидных нанокристаллов типа ядро/оболочка CdSe/ZnS

Коллоидный метод относится к методам зернового роста и позволяет сильно варьировать концентрации коллоидных частиц в растворе. Такие коллоидные наносистемы с размерами частиц от 1 до 100 нм принято относить к ультрадисперсным системам [93]. Были установлены условия, при которых любое вещество может находиться в коллоидном состоянии [93]. В органический растворитель вводят растворы из элементов II и IV групп таблицы Менделеева, которые осаждаются на молекулах растворителя. При проведении таких реакций необходимо тщательно соблюдать ряд параметров, таких как уровень pH и концентрация ряда органических соединений в системе, так как это существенным образом влияет на размеры частиц в коллоиде. Квантовые точки CdSe/ZnS, используемые в данной работе, были изготовлены с помощью этого метода, поэтому остановимся на нем подробнее.

Синтез коллоидных растворов квантовых точек CdSe осуществляется в две стадии [94]. В типичной методике большие нанокристаллы CdSe (радиусом около 2,5 нм) синтезируют следующим образом [95]. Раствор из активных смесей, содержащих Cd и Se, помещают в колбу и нагревают в вакууме при температурах выше сотни °C. Сначала идет рост зерен новой фазы. При достижении некоторой максимальной температуры (~ двух сотен °C) в растворе создается слабое пресыщение, и нанокристаллы CdSe становятся нерастворимыми в реакционной смеси. Образование новых зерен прекращается и при этой температуре квантовые точки медленно вырастают из этих «затравочных кристаллов» и увеличиваются в размерах по мере протекания реакции. Размер частиц контролируют путем регистрации, например, фотолюминесценции растущего раствора. После того, как желаемый размер частиц был достигнут, раствор охлаждают и несколько раз промывают для удаления побочных продуктов, при этом синтезированные частицы CdSe должны быть нерастворимы в любом применяемом растворителе. Для синтеза меньших нанокристаллов CdSe (радиусы от 1,0 до 1,5 нм) растущий раствор с тем же соотношением реагентов охлаждают, как только его температура достигает вышеуказанной максимальной. После осаждения и промывки нанокристаллов CdSe они могут использоваться в качестве ядер в синтезе структур ядро/оболочка CdSe/ZnS.

Одним из существенных отличий квантовых точек от объемных материалов является соотношение количества атомов, находящихся на поверхности, к их общему числу. В объемном материале подавляющая часть атомов находится внутри структуры. В квантовых точках количество атомов вещества порядка тысячи, поэтому соотношение числа атомов на

поверхности к числу атомов внутри увеличивается и составляет порядка 20-30 %. Так как на поверхности образуются оборванные связи, поверхностные дефекты, происходит оседание примесей, то с увеличением относительной площади поверхности в квантовых точках значительно увеличивается влияние поверхности на свойства образца по сравнению с объемными материалами: заметно искажаются спектры фотолюминесценции и пропускания, на них накладывается шум, на фоне которого становится сложно выделить реальный спектр полупроводниковой квантовой точки. Для устранения паразитного влияния этих процессов применяют пассивацию поверхности: на поверхность квантовых точек осаждают неорганический монослой атомов с большей шириной запрещенной зоны и более устойчивой к окислению [93]. Таким образом, оборванные связи будут находиться на более широкозонном полупроводнике, то есть в оптическом диапазоне, далеко от основного экситонного перехода ядра квантовой точки. Наиболее распространенными из них являются ZnS и ZnSe.

После промывки и центрифугирования очищенные нанокристаллы растворяют в толуоле или гексане и хранят в темноте. Чтобы подтвердить геометрию синтезированных наноструктур ядро/оболочка, проводят выборочное контролируемое травление нанокристаллов CdSe/ZnS. Также для того чтобы квантовые точки не слипались между собой, а оставались одиночными, на них осаждают органическое вещество (оптически прозрачное в диапазоне основного экситонного перехода квантовых точек), препятствующее их соединению [94].

Также развитие технологии создания квантовых точек дало возможность создавать квантовые точки второго типа, локализация носителей в которых происходит в разных частях структуры типа ядро/оболочка. Так как ядро квантовой точки создано из одного полупроводника, а ее оболочка - из другого, тем самым получается структура с различными энергетическими зонами и ширинами запрещенных зон ядра и оболочки, то есть, по сути, гетеропереход. При этом переход между типами локализации носителей осуществляется изменением соотношения размеров ядра и внешней оболочки. В наноструктурах второго типа создаваемые в результате облучения образца светом электрон и дырка после релаксации на нижние энергетические состояния оказываются пространственно разделенными: один из носителей может находиться в ядре, а другой во внешней оболочке. Это должно приводить, например, к увеличению времени рекомбинации носителей, в том числе к замедлению процесса Оже-рекомбинации при высоких уровнях возбуждения. Возможность управления электронной структурой полупроводников посредством контроля его пространственной структуры позволяет в значительной степени развивать дальнейшие исследования в области полупроводниковых структур пониженной размерности.

Глава II. Нелинейное поглощение и процессы самовоздействия мощных пикосекундных лазерных импульсов при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

Настоящая глава посвящена изучению особенностей нелинейного поглощения и пропускания полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS в случае резонансного однофотонного возбуждения основного разрешенного дискретного оптического электронно-дырочного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ мощными ультракороткими импульсами лазера. Учено влияние изменяемого времени жизни возбужденного состояния квантовых точек с ростом интенсивности возбуждающего излучения на процесс насыщения поглощения квантовых точек. Выявлены особенности распространения (эффектов самовоздействия) лазерного луча, вызывающего насыщение поглощения (просветление) коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS.

§2.1. Исследуемые образцы коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

2.1.1. Структура коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

Объект исследования представляет собой коллоидные растворы сферических полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS различных размеров в гексане. Наноструктуры были получены методом металлоорганического синтеза [96] в NFM LTD (Беларусь). Покрытие узкозонного ядра квантовой точки CdSe несколькими монослоями существенно более широкозонного полупроводника ZnS произведено для пассивации поверхности, то есть устранения влияния оборванных связей на поверхности, которое в наноструктурах играет существенную роль (п. 1.4.2). Нанокристаллические гетероструктуры на квантовых точках вида ядро/оболочка могут демонстрировать одинаковую локализацию носителей первого и второго типа, в зависимости от энергии смещения между материалами ядра и оболочки, эффективных масс и соотношения между диаметром ядра и толщиной оболочки [36, 42, 94]. Режим первого типа соответствует ситуации, когда оба носителя (и электрон, и дырка) преимущественно локализованы в одной и той же части гетероструктуры (ядре или оболочке). При наращивании на CdSe слоев ZnS оптоэлектронные свойства структуры вначале определяются энергетическими параметрами ядра CdSe, и реализуется режим первого типа, в данном случае носители локализованы в ядре квантовых точек CdSe. При существенном увеличении слоя оболочки (при наращивании слоя ZnS, сравнимого со слоем CdSe) определяющее значение начинают играть параметры слоя оболочки ZnS, то есть реализуется второй режим, при

котором электрон и дырка пространственно разделены и занимают разные части гетероструктурной наночастицы. Используемые в данной работе образцы имеют тонкую оболочку порядка 1-2 монослоев ZnS и поэтому относятся к структурам ядро/оболочка первого типа: локализация обоих носителей происходит в ядре CdSe и оптоэлектронные свойства квантовых точек определяются размерами ядра. Органические молекулы (гидрофобный триоктилфосфиновый слой) на поверхности квантовых точек необходимы для предотвращения их слипания (п. 1.4.2). После пассивации и покрытия органическими молекулами квантовая точка выглядит так, как показано на рис. 2.1: основное вещество — CdSe, пассивирующий тонкий слой — ZnS, окружение квантовой точки — органические молекулы.

Используемые в работе коллоидные растворы получались растворением квантовых точек CdSe/ZnS в гексане (нейтральном, оптически прозрачном на используемых длинах волн растворителя). Резонансное возбуждение осуществлялось подбором квантовых точек подходящего размера (радиуса) (см. п. 2.1.4). Изменение концентрации квантовых точек в коллоидном растворе позволяло подбирать образец с необходимым линейным поглощением на резонансной длине волны. В работе использовались концентрации квантовых точек в коллоидном растворе $n \sim 10^{16}-10^{18} \text{ см}^{-3}$.

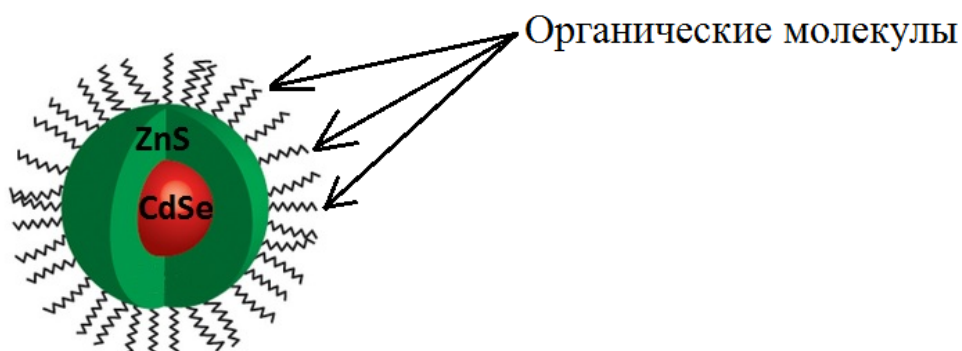


Рис. 2.1. Пространственная структура квантовой точки CdSe/ZnS.

2.1.2. Схема энергетических уровней и однофотонных оптических переходов в квантовых точках CdSe/ZnS

Зонная структура полупроводников и полупроводниковых наноструктур лежит в основе понимания большинства оптических явлений, обсуждаемых в этой работе. Поэтому для хорошего понимания энергетической структуры квантовых точек CdSe/ZnS целесообразно привести краткое качественное описание зонных структур объемных и 0-D полупроводников CdSe. Пространственная структура объемного полупроводника CdSe представляет собой гексагональную решетку типа вюрцита с периодом 0,43 нм [97]. Собственные объемные

полупроводники CdSe относятся к классу прямозонных полупроводников [9]. Для понимания многих экспериментов, выполненных на CdSe, может быть адекватным использование упрощенной зонной структуры, учитывающей низкие параболические зону проводимости и три валентные зоны в окрестности прямого разрыва зон [97]. В CdSe валентная зона расщепляется на 3 подзоны: зону тяжелых дырок V1, зону легких дырок V2 и зону, расщепленную за счет спин-орбитального взаимодействия V3 [97]. Ширина запрещенной зоны определяется расстоянием между доньями зоны проводимости и валентной зоны V1, и составляет $E_g = 1,74$ эВ при 300 К, что значительно превосходит величины разрывов между валентными зонами V1 и V2, однако сравнимо со спин-орбитальным расщеплением V3 [98]. То есть близлежащими можно считать только валентные зоны тяжелых и легких дырок V1 и V2.

Как подробно рассматривалось в п. 1.1.2, при переходе от объемного полупроводника к низкоразмерным системам размерное квантование в общем случае приводит к образованию вместо непрерывных зон системы дискретных энергетических уровней (рис. 1.1 Главы I). Описанную в п. 1.1.2 модель для положений энергетических уровней носителей зарядов и зазоров между нижним электронным и верхним дырочным уровнями многократно совершенствовали [13, 99, 100]. В работе [99] с помощью уравнения Шредингера были получены наборы волновых функций, зависящие от радиусов квантовых точек CdSe, и произведен детальный теоретический расчет положения уровней размерного квантования для гексагональной квантовой точки CdSe. Учитывались как смешивание валентных подзон легких и тяжелых дырок и спин-орбитального расщепленной зоны, так и непараболичность зоны проводимости. Были рассчитаны электронные и дырочные уровни энергии в нанокристаллах CdSe в зависимости от их размера. На рис. 2.2 представлены результаты этого расчета: график зависимостей смещения энергетических уровней электронов и дырок от радиуса квантовых точек CdSe, обозначение электронных и дырочных состояний имеет общий вид nL_F , где n - главное квантовое число, начиная с самой низкой энергии (1, 2, 3 ...), L - орбитальное квантовое число (S, P, D...), F - числа спин-орбитального взаимодействия (1/2, 3/2, ...), которые связаны с валентностью вырожденных зон. Зона проводимости невырождена, поэтому спин электрона всегда 1/2, обозначается это квантовое число как «e».

В верхней полуплоскости приведены положения энергетических уровней для электронов, в нижней – для дырок. Краям зон соответствует переход с низших энергетических состояний как электрона, так и дырки $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. Используя эти теоретические зависимости, по измеренным спектрам поглощения, зная положения их пиков, можно соотнести их с возможными экситонными переходами в квантовых точках, так как применительно к исследуемому образцу имеет смысл говорить именно об экситонном, а не об электронно-

дырочном переходе (п. 1.1.2).

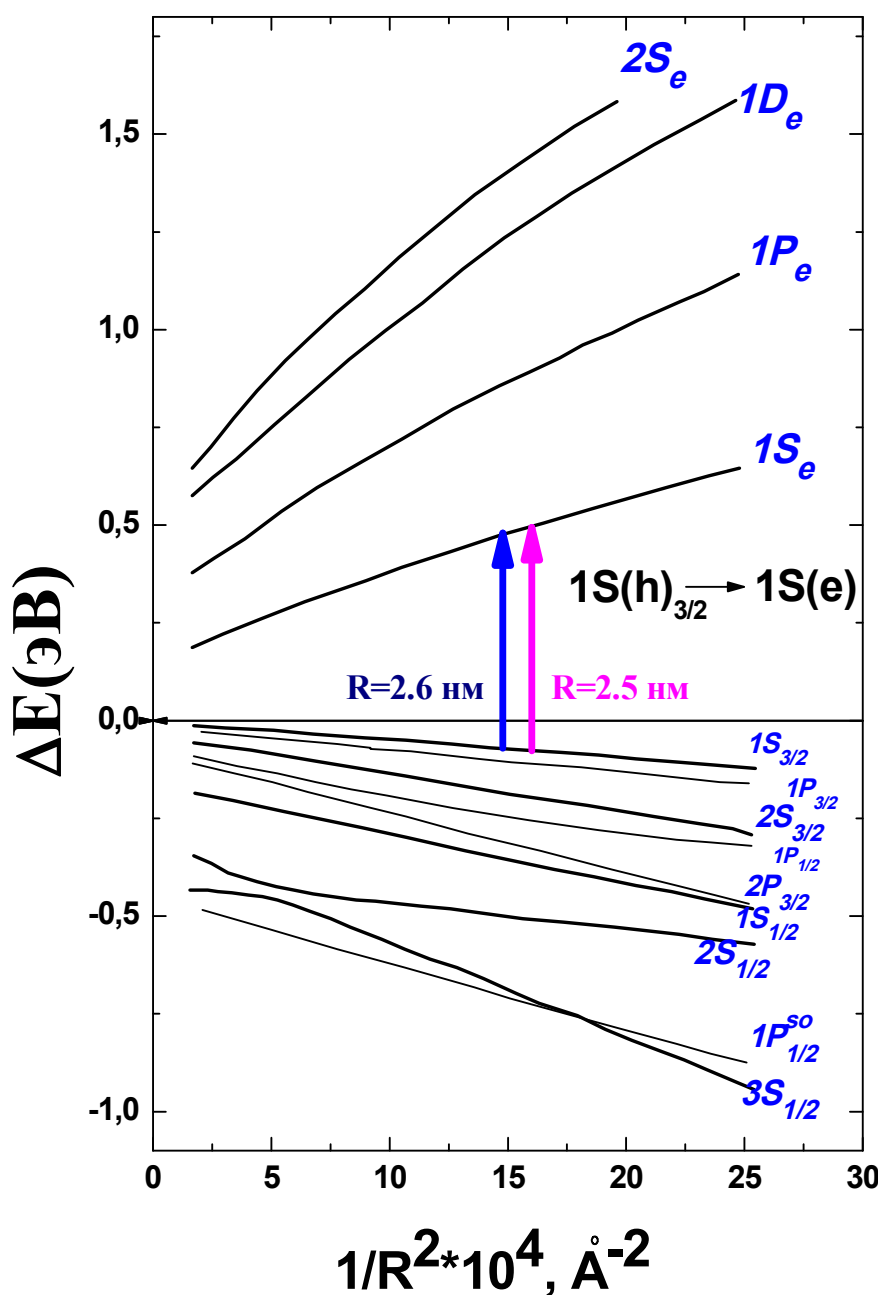


Рис. 2.2. Расчетная зависимость смещения энергии электронных и дырочных уровней квантовых точек CdSe в зависимости от их радиуса [99], основной переход $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ обозначен стрелками для двух размеров квантовых точек $R = 2,5$ нм и $R = 2,6$ нм.

В работе проводилось возбуждение квантовых точек CdSe/ZnS на длинах волн, близких к резонансным, то есть соответствующих положению основного электронно-дырочного (экситонного) перехода в них. На рис. 2.3 приведена схема энергетического положения нижнего электронного $1S(e)$ и верхнего дырочного $1S_{3/2}(h)$ уровней и разрешенных оптических переходов в случае резонансного однофотонного возбуждения квантовых точек CdSe/ZnS. Верхний дырочный уровень $1S_{3/2}(h)$ является двукратно расщепленным по нескольким

причинам [101-105]:

- под действием внутреннего кристаллического поля в гексагональной решетке;
- спин-орбитального обменного взаимодействия электрона и дырки [103, 104];
- в результате все же присутствующего небольшого отклонения от сферической формы квантовых точек.

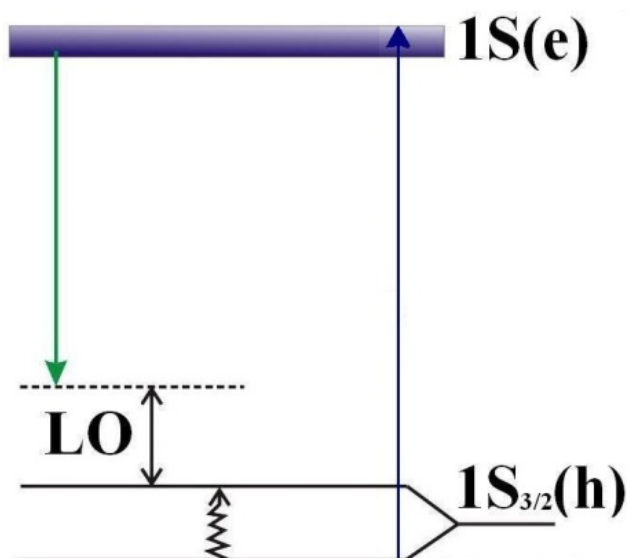


Рис. 2.3. Схема положения нижнего электронного $1S(e)$ и верхнего дырочного $1S_{3/2}(h)$ энергетических уровней с учетом тонкой структура уровня $1S_{3/2}(h)$ в квантовых точках CdSe и схема соответствующих электронно-дырочных переходов в случае однофотонного возбуждения. Зеленой стрелкой показан фотон фотолюминесценции, синей стрелкой - фотон возбуждающего излучения. LO – оптический фонон.

В возбужденном состоянии электрон обладает энергией, которую может испустить в виде фотона и вернуться в основное состояние на более низкий энергетический уровень. Однако, расщепление дырочного уровня приводит к тому, что в квантовых точках происходит частотный стоксов сдвиг между поглощением и излучением фотона [104, 106]. При возбуждении структуры квантом света поглощение происходит на оптиически разрешенном переходе электрона с более низкого расщепленного дырочного подуровня на нижний электронный уровень $1S(e)$, что обозначено синей стрелкой на рис. 2.3. Дальнейшая фотолюминесценция невозможна с излучением фотона такой же энергии, так как после поглощения фотона образовавшаяся дырка быстро релаксирует на верхний дырочный подуровень (ломаная линия на рис. 2.3), через который идет дальнейшая излучательная рекомбинация, что обозначено зеленой стрелкой на рис. 2.3. Однако переход с электронного уровня на этот верхний дырочный подуровень является запрещенным по правилам отбора

(запрещены переходы между начальным и конечным состояниями обладающими одинаковой четностью) [107], поэтому этот процесс возможен только с участием оптического фонона (LO на рис. 2.3). Все вышеописанное приводит к тому, что излучательная рекомбинация происходит на другой паре энергетических уровней [106]. Разница энергий (частот) между этими переходами обуславливает длинноволновый стоксов сдвиг максимума фотолюминесценции от максимума поглощения. Стоит отметить, что таким образом излучение фотона (фотолюминесценция) в квантовых точках CdSe/ZnS является процессом многочастичным.

Таким образом, только из спектров поглощения света могут быть получены однозначные сведения об энергетическом положении уровней размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS. Фотолюминесценция, происходящая с участием фононов, может дать точную информацию о положении уровней только в том случае, когда известна энергия фонона, принимающего участие в процессе излучения. Эту информацию можно получить, например, измерив спектры комбинационного рассеяния света в таких структурах. Стоит отдельно отметить, что спин-орбитальное обменное взаимодействие зависит от размера структуры и значительно возрастает в квантовых точках малого радиуса. Это приводит к существенному стоксовому сдвигу именно в низкоразмерных структурах в отличие от объемных полупроводников. Этот сдвиг может составлять как до 100 мэВ [108] в случае возбуждения квантовых точек CdSe радиусом 1,6 нм фотонами, энергия которых намного больше энергии основного межзонного перехода, так и порядка 10 мэВ [109] в случае резонансного возбуждения квантовой точки CdSe такого же размера.

2.1.3. Экспериментальная установка для измерения спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек

Энергетическая структура уровней размерного квантования CdSe может наблюдаться экспериментально по спектрам поглощения, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции квантовых точек. Установка, блок-схема которой приведена на рис. 2.4, использовалась для измерения спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидных растворов полупроводниковых квантовых точек.

Свет от лампы, источника широкополосного непрерывного излучения (1), проходит через светофильтр (2), который выравнивает его спектр, а затем линзой (3) фокусируется на образец (4) - кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане в кварцевой кювете толщиной 1 мм. Далее прошедший через кювету свет с помощью двух объективов на двойном фокусном расстоянии (5) собирается на входе световода (6) (диаметр каждой жилы –

100 мкм). Жилы на выходе световода ориентировались вдоль входной щели спектрометра Spectra®2300i (7). Спектры пропускания регистрируются с помощью CCD камеры PIXIS 256 (8), подключенной к компьютеру (9) и обчитываются программно.

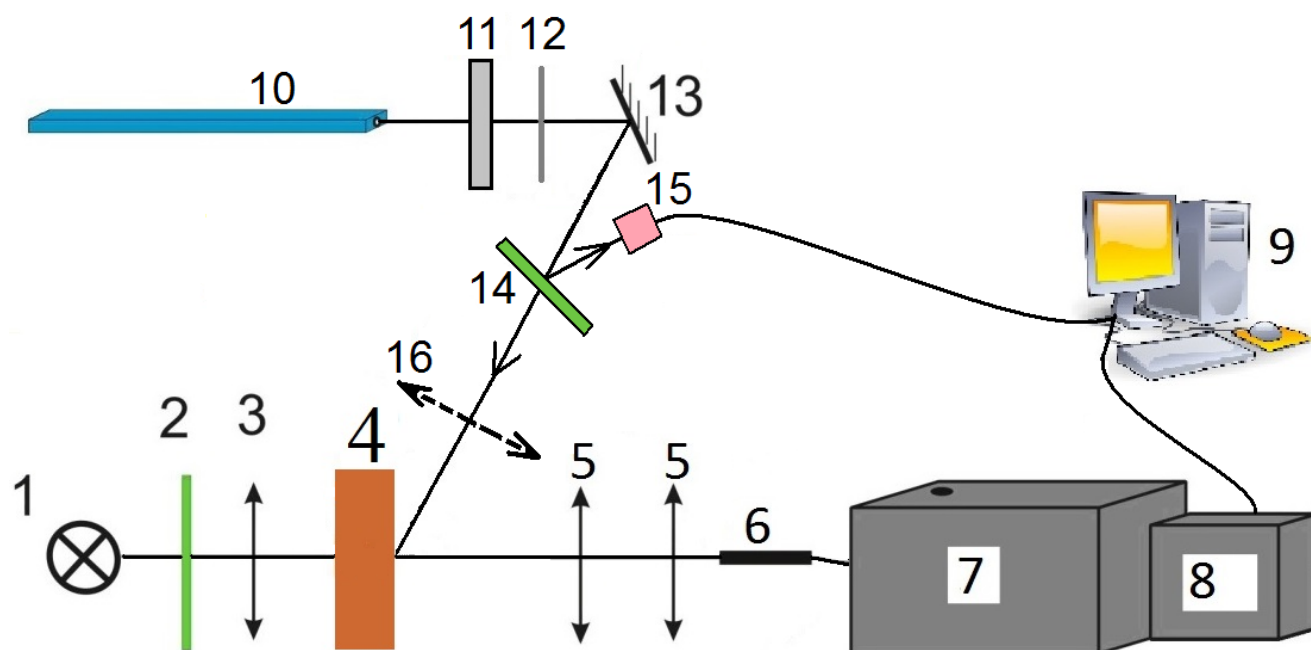


Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки для измерения спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек.

- 1 – лампа, источник широкополосного непрерывного излучения;
- 2 – корректирующий светофильтр;
- 3 – фокусирующая линза;
- 4 – образец - кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS;
- 5 – объектив;
- 6 – световод;
- 7 – полихроматор SpectraPro 2300i;
- 8 – CCD-камера Pixis 256 (камера с ПЗС-матрицей);
- 9 – компьютер;
- 10 – Nd³⁺:YAP-лазер, источник наносекундных одиночных импульсов;
- 11 – кристалл удвоения частоты KDP;
- 12 – инфракрасный фильтр C3C25, пропускающий излучение только второй гармоники Nd³⁺:YAP лазера;
- 13 – 100%-отражающее зеркало;
- 14 – набор нейтральных светофильтров;
- 15 – измеритель энергии OPHIR;
- 16 – фокусирующая линза.

Спектры фотолюминесценции измерялись при возбуждении образца 14 нс импульсами второй гармоники (540 нм) наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ лазера (10) (принцип работы которого будет рассмотрен в п. 4.3.1). Излучение на основной частоте преобразовывается во вторую гармонику в нелинейном кристалле KDP (11), при этом фильтр СЗС-25 (12) пропускает излучение только на длине волны второй гармоники и поглощает все излучение основной частоты. Далее зеркалом (13) излучение заводится на кювету с квантовыми точками (4) через набор нейтральных светофильтров (14). При этом отраженное от светофильтров излучение может направляться на измеритель энергии OPHIR (15) для контроля интенсивности накачки. Излучение лазера может дополнительно фокусироваться на образце с помощью линзы (16). С помощью системы объективов (7) излучение фотолюминесценции аналогично собирается на входе многожильного оптического световода (6) и затем направляется на спектрометр Spectra[®]2300i (7) и CCD камеру PIXIS 256 (8) аналогично спектрам пропускания.

2.1.4. Спектры пропускания и фотолюминесценции используемых квантовых точек CdSe/ZnS

Если в спектрах поглощения квантовых точек CdSe больше 10 нм проявляется поведение, характерное для объемного полупроводника CdSe с тремя краями поглощения, соответствующими зонам тяжелых и легких дырок и спин-орбитально расщепленной зоне, соответственно, то для образцов квантовых точек с радиусами 2-3 нм в спектрах присутствуют дополнительные полосы поглощения, связанные с дискретными уровнями квантования, для энергетического положения пиков поглощения которых наблюдается хорошее согласование с теоретической моделью [99]. С уменьшением размера квантовых точек сильнее проявляются голубой сдвиг края поглощения и увеличение энергетического зазора между ними.

В данной работе для используемых квантовых точек CdSe/ZnS представляют интерес нижние электронные $1S(e)$ и верхние дырочные $1S_{3/2}(h)$ уровни. По энергии, на которую приходится пик поглощения в квантовых точках CdSe при комнатной температуре по теоретической зависимости (рис. 2.2) можно получить оценочный радиус квантовых точек (основной экситонный переход $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ показан стрелками для двух размеров квантовых точек). Дисперсия размеров квантовых точек в образце приводит к размытию пиков поглощения вследствие однородного и неоднородного уширения уровней. Однородное уширение будет проявляться даже в образцах, состоящих из множества квантовых точек одинаковых размеров, оно возникает вследствие размытия дискретных уровней из-за перекрытия волновых функций носителей зарядов в соответствии с принципом неопределенностей Гейзенберга и увеличивается с ростом числа квантовых точек в

исследуемом образце. Наблюдение субструктуры зон возможно только при низких температурах, при которых сильно уменьшается однородное уширение, что позволяет избежать их перекрытия и наблюдать отдельные пики, соответствующие различным экситонным переходам. Уширение пиков поглощения за счет дисперсии квантовых точек по размерам носит название неоднородного. Экспериментально в спектрах квантовых точек совместно проявляются оба вида уширения. По величине уширения пика поглощения основного экситонного перехода квантовых точек CdSe/ZnS можно оценить величину дисперсии квантовых точек в исследуемом образце по размерам.

На рис. 2.5 представлены спектр пропускания и спектр фотолюминесценции квантовых точек КТ0 CdSe/ZnS. Как было сказано выше, в квантовых точках CdSe оптические переходы, связанные с поглощением и люминесценцией, не совпадают по частоте. Полученные спектры пропускания и фотолюминесценции имеют различные длины волн экстремумов: минимум спектра пропускания наблюдается на длине волны 532 нм, а максимум спектра пропускания на длине волны 555 нм. То есть наблюдается ожидаемый красный стоксов сдвиг спектра фотолюминесценции относительно спектра пропускания (длинноволновый сдвиг максимума спектра люминесценции по отношению к максимуму спектра поглощения) и для исследуемых образцов квантовых точек КТ0 CdSe он составил около 83 мЭВ, что согласуется с литературными данными из п. 2.1.2.

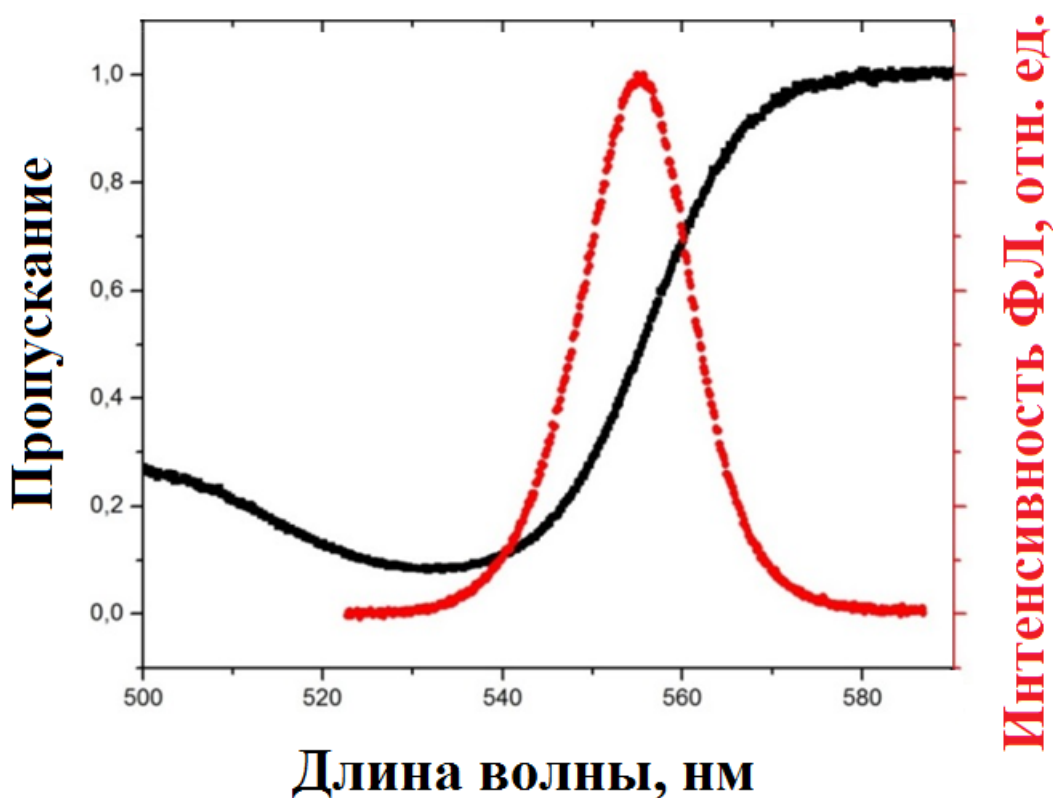


Рис. 2.5. Спектры пропускания и фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек КТ0 CdSe/ZnS в гексане.

В данной работе (этой и последующих главах) использовались квантовые точки четырех различных размеров. На рис. 2.6 представлены нормированные спектры пропускания всех используемых образцов коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS в гексане. Сиреновой и коричневой стрелками показаны длины волн излучения второй гармоники используемых в работе пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ и наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ лазеров соответственно. Энергии основного $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ электронно-дырочного (экситонного) перехода в квантовых точках CdSe/ZnS определялись из положения минимумов спектров пропускания (максимумов поглощения) [110]. Радиус квантовых точек CdSe/ZnS определялся из сравнения энергии основного экситонного перехода с результатами теоретических расчетов зависимости энергетического спектра квантовых точек CdSe от их размера [99] (рис. 2.2). Радиусы квантовых точек CdSe/ZnS получились равны для КТ1 – 2,3 нм, КТ2 – 2,4 нм, КТ0 – 2,5 нм, КТ3 – 2,6 нм. Дисперсия размеров CdSe/ZnS квантовых точек определялась из полуширины того же, неоднородно уширенного, спектра пропускания. Для всех образцов квантовых точек уширения составили примерно 0,4 нм, то есть около дисперсия по размерам около 15 %.

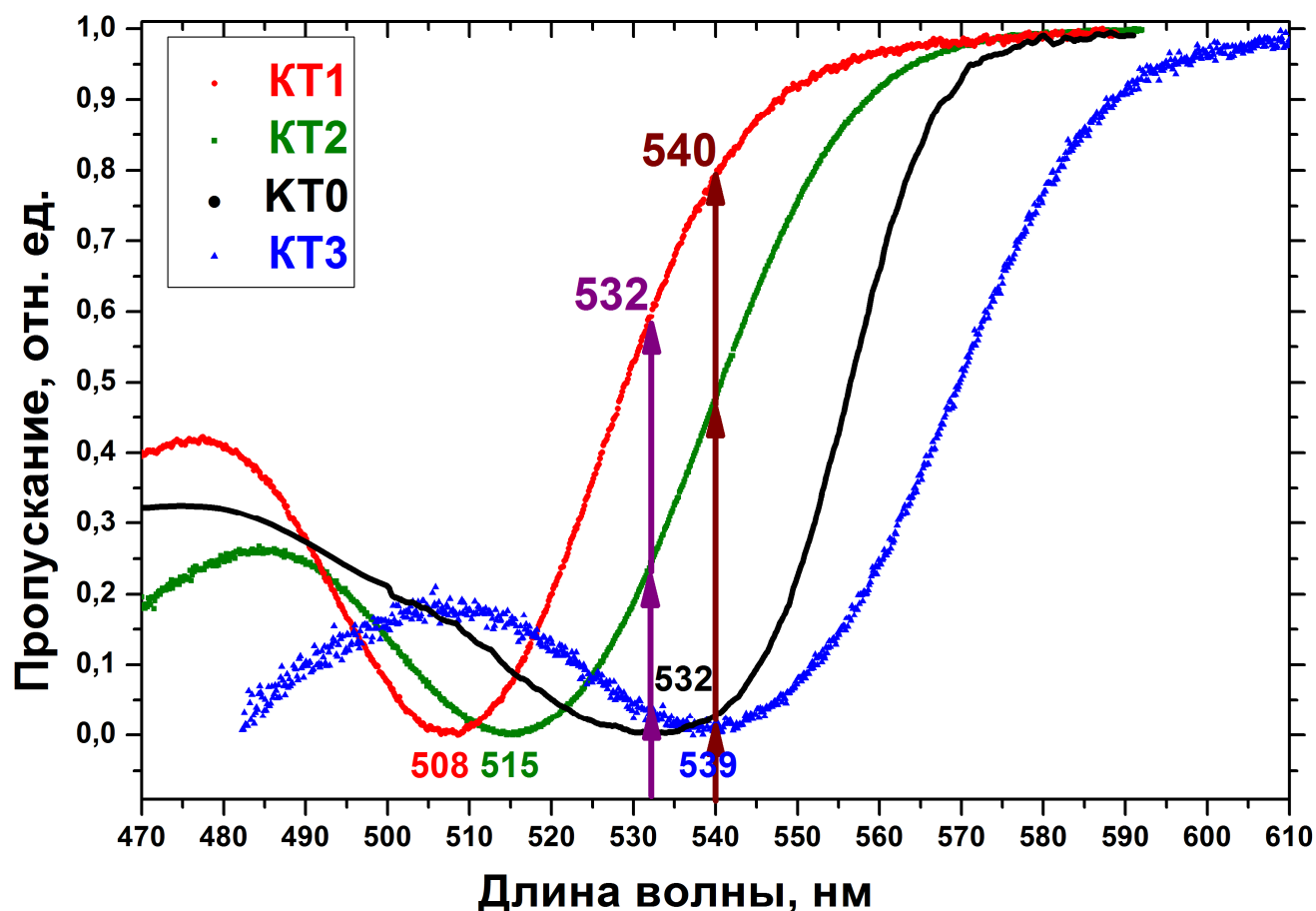


Рис. 2.6. Нормированные спектры пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS с указанными длинами волн основных экситонных переходов. Сиреновой и коричневой стрелками показаны длины волн излучения второй гармоники используемых в работе пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ и наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ лазеров, соответственно.

§2.2. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при нестационарном резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода

2.2.1. Экспериментальная установка для измерения пропускания коллоидных квантовых точек при однофотонном нестационарном возбуждении

Нелинейное поглощение квантовых точек CdSe/ZnS изучалось при однофотонном резонансном возбуждении основного электронно-дырочного (экситонного) перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ мощными пикосекундными импульсами второй (2,33 эВ) гармоники Nd³⁺:YAG-лазера, работающего в режиме синхронизации мод. После прохождения кюветы с насыщающимся поглотителем для удаления несинхронизованного фона излучение лазера представляет собой цуг из 25-30 импульсов с длительностью каждого импульса 30-35 пс и аксиальным периодом (интервалами между импульсами) 7 нс (рис. 4.10).

Для измерения нелинейного пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях нестационарного возбуждения использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2.7. Излучение Nd³⁺:YAG-лазера системой призм заводилось на усилитель. Прошедшая через усилитель основная частота лазерного излучения ω (1,165 эВ) преобразовывалась кристаллом удвоения частоты KDP во вторую гармонику 2ω (2,33 эВ) и основная частота ω отрезалась ИК фильтром C3C21 (фильтр практически полностью поглощает излучение частотой ω и практически полностью пропускает излучение 2ω). Светоделительной пластиной часть излучения как опорный сигнал отводилась на линию оптической задержки. Далее энергия излучения изменялась набором нейтральных светофильтров и контролировалась с помощью измерителя энергии OPHIR. Таким образом, накачка различной интенсивности фокусировалась линзой на образец - кювету толщиной 1 мм с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS. Опорное излучение и излучение, прошедшее через раствор квантовых точек, одновременно попадали на фотозащитный коаксиальный ФК-19 и регистрировались на скоростном осциллографе С7-19 с временным разрешением менее 1 нс. Таким образом, экспериментально наблюдались цуги импульсов накачки и цуги импульсов, прошедших через раствор квантовых точек, их изображение фотографировалось и обрабатывалось на компьютере. Из их отношения была получена зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от интенсивности накачки.

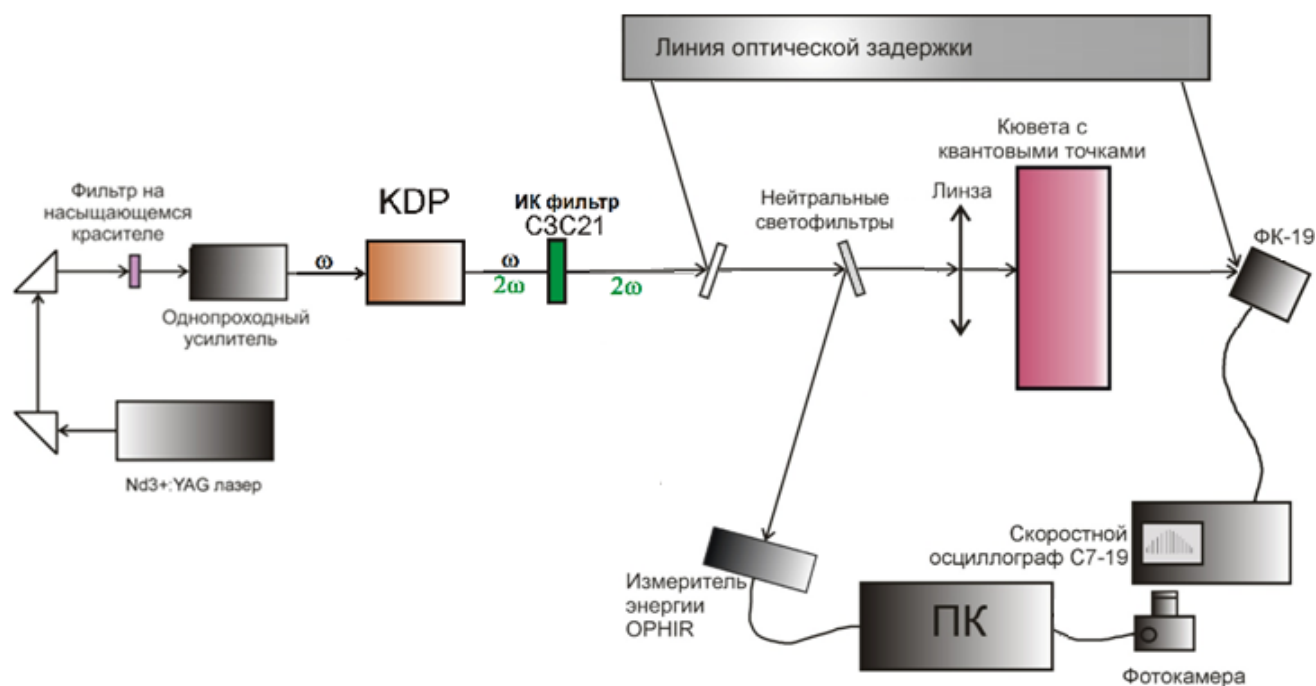


Рис. 2.7. Схема экспериментальной установки для измерения пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях нестационарного однофотонного возбуждения.

2.2.2. Эффект заполнения экситонных состояний ультракороткими импульсами лазера в квантовых точках с зависящим от интенсивности света временем жизни возбужденного состояния

На рис. 2.8 представлена измеренная зависимость отношения энергии импульса второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера, прошедшего через 1 мм кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS KT0, к энергии импульса на входе в кювету от интенсивности возбуждающего излучения. Концентрация в коллоидном растворе квантовых точек была порядка 10^{17} см^{-3} , а измеренное линейное пропускание кюветы с коллоидными квантовыми точками – 0,02, то есть раствор был сильно поглощающий. С ростом уровня возбуждения сначала наблюдается рост пропускания, то есть просветление коллоидного раствора квантовых точек. А при высоких уровнях возбуждения оно сменяется замедлением темпа просветления (увеличения пропускания) и даже уменьшением пропускания.

Начальный этап зависимости пропускания от накачки (до интенсивностей около $1,2 \text{ ГВт/см}^2$) можно объяснить доминирующим нелинейным оптическим процессом заполнения экситонных состояний в полупроводниковых квантовых точках, сопровождающимся уменьшением (насыщением) поглощения [111]. Следует отметить, что еще с изучения С.И. Вавиловым с сотрудниками [112] нелинейного поглощения при резонансном возбуждении

дискретного оптического перехода в урановом стекле мощной световой искрой и началось развитие нелинейной оптики в 1926 году. Отклонение от закона линейного поглощения Бугера (уменьшение поглощения с ростом возбуждающего излучения) объяснено [112, 113] конечным временем пребывания (временем жизни) молекулы в возбужденном состоянии – «чем больше световая мощность, тем заметнее должна уменьшаться доля поглощаемой энергии, так как возбужденные молекулы до своего возвращения в нормальное состояние перестают абсорбировать свет прежним образом» [113].

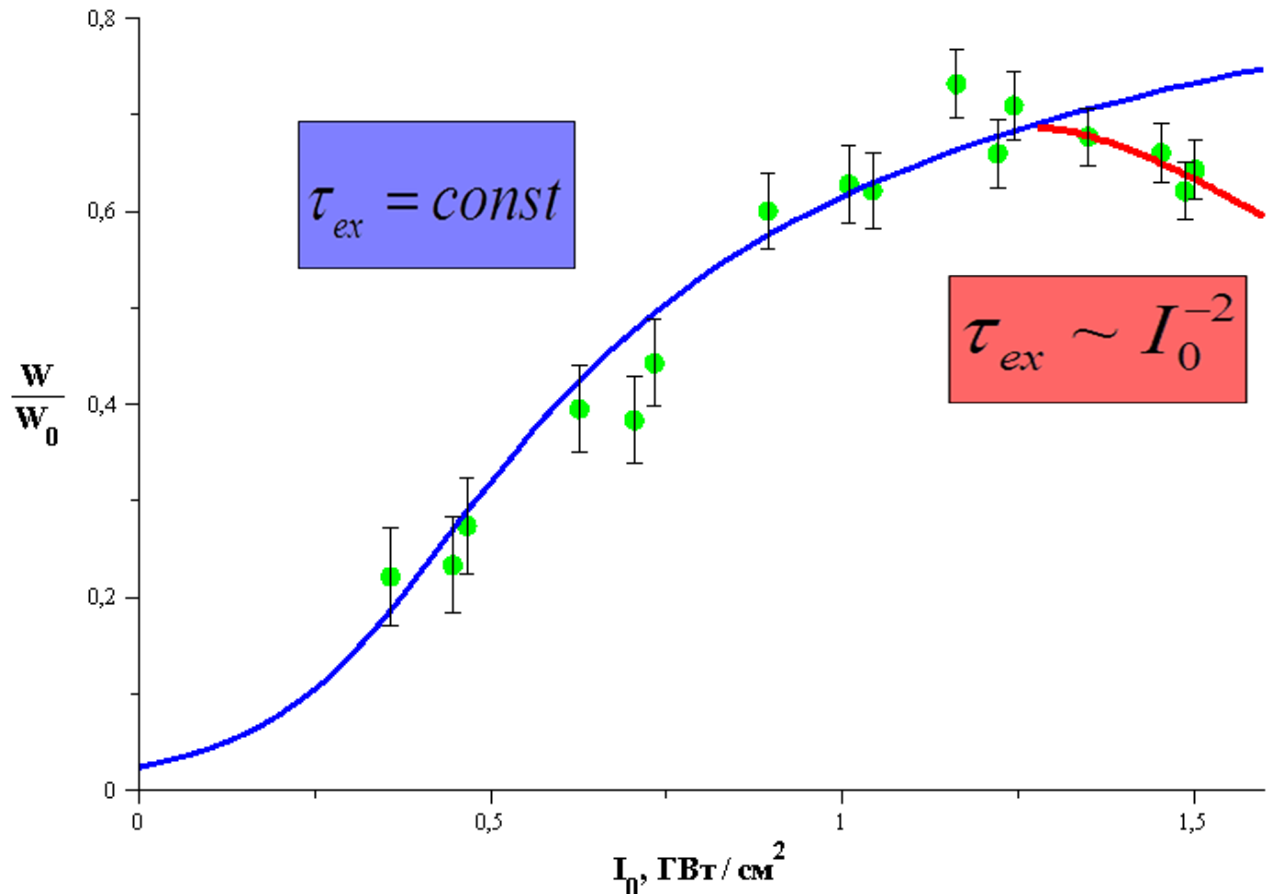


Рис. 2.8. Измеренная (точки) и расчетная (линии) зависимости отношения энергии прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS лазерного импульса к энергии импульса на входе в кювету от интенсивности входного импульса. Точки – экспериментальные данные с учетом погрешностей измерений. Синяя линия – результат расчета при постоянном времени жизни возбужденного экситона (умеренные интенсивности возбуждения – менее одной электронно-дырочной пары на отдельную квантовую точку); красная линия – результат расчета при уменьшающемся из-за Оже-рекомбинации времени жизни возбужденного состояния (более одной электронно-дырочной пары на отдельную квантовую точку).

Процесс насыщения поглощения двухуровневой системы был описан в п. 1.2.1. Однако, в данном случае длительность лазерного импульса 30-35 пс гораздо меньше времен жизни

носителей в несколько наносекунд (в первую очередь, излучательной рекомбинации при умеренных уровнях возбуждения), поэтому возбуждение не является стационарным. Поэтому при анализе нелинейного поглощения ультракоротких мощных импульсов лазера в случае однофотонного резонансного возбуждения экситонов в квантовых точках CdSe/ZnS была использована модель заполнения состояний (насыщения поглощения) двухуровневой системы при нестационарном возбуждении (рис. 2.9). Для двухуровневой системы (нижнего электронного и верхнего дырочного уровня квантовых точек CdSe/ZnS) из формулы (1.5) Главы I можно получить следующие уравнения для изменения во времени населенности (n) электронов в возбужденном состоянии и для изменения поглощения света [114] за счет вынужденных и спонтанных переходов [27]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I(x, t)(N - 2n)\sigma - \frac{n}{\tau_{ex}}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -I(x, t)(N - 2n)\sigma, \quad (2.2)$$

где $I(x, t)$ - поток фотонов в образце на глубине x в момент времени t , σ - сечение поглощения одной квантовой точки, τ_{ex} - время жизни в возбужденном состоянии, N - полное число квантовых точек в единице объема.

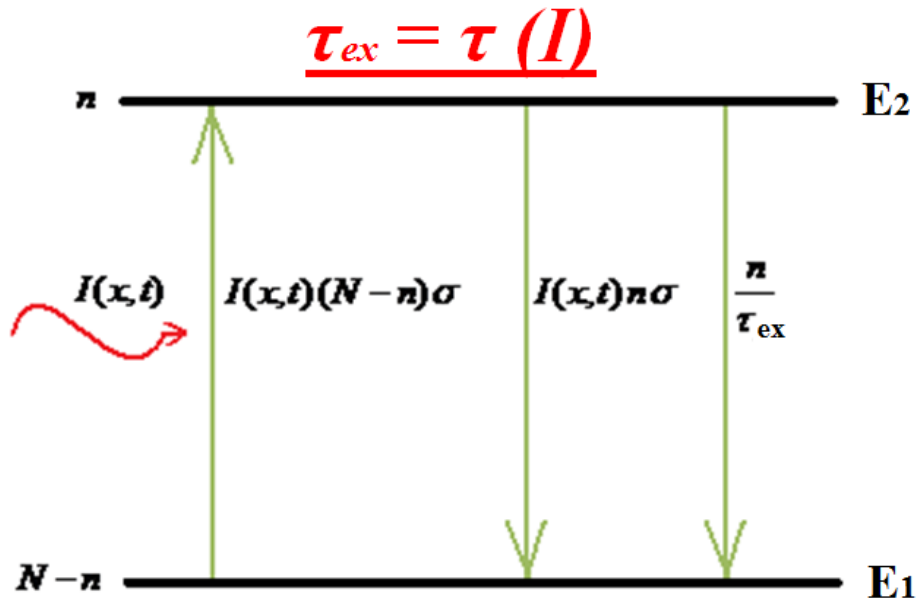


Рис. 2.9. Модель двухуровневой системы и экситонных переходов при нестационарном возбуждении.

Можно, используя (2.1) и (2.2), получить уравнение в безразмерной форме [114] для

определения изменения во времени пропускания $T(\chi_1, \tau)$ коллоидного раствора квантовых точек фиксированной толщины x_1 , где $\chi_1 = N\alpha x_1 = -\ln T_0$:

$$\frac{d}{d\tau}(\ln T) + \ln T = 2\xi f(\tau)(1 - T) + \ln T_0 \quad (2.3)$$

В уравнении (2.3) безразмерное время $\tau \equiv t / \tau_{ex}$, $N' = n / N$, $\xi \equiv \sigma I_0 \tau_{ex}$, I_0 - поток фотонов лазера на входе в кювету с коллоидным раствором квантовых точек, T_0 - пропускание коллоидного раствора квантовых точек толщиной x_1 при слабом уровне возбуждения (линейное пропускание), функцией $f(\tau)$ задана форма импульса лазера. Ее удобно представить в виде $f(\tau) = \frac{1}{2}(1 - \cos C\tau)$ при изменении безразмерного времени $0 \leq \tau \leq \frac{2\pi}{C}$.

Таким образом,

$$f(\tau) = \frac{1}{2}(1 - \cos \pi \frac{\tau}{\Delta\tau}) = \frac{1}{2}(1 - \cos \pi \frac{t}{\Delta t}), \quad (2.4)$$

где $\Delta t = (\Delta\tau)\tau_{ex}$ - длительность лазерного импульса.

Необходимо отметить, что для двухуровневой системы при умеренных интенсивностях возбуждающих импульсов эффект заполнения состояний приводит к изменению формы прошедшего через образец импульса. Из-за значительного поглощения его передний фронт сильно уменьшается по интенсивности. Однако насытившись, задний фронт система пропускает с просветлением (меньшим поглощением). Это приводит к укорочению и асимметрии прошедшего через квантовые точки импульса (рис. 2.10). Поэтому, для сравнения результатов эксперимента по измерению зависимости отношения энергии прошедшего через образец импульса к энергии входного импульса от интенсивности возбуждения с результатами расчетов (рис. 2.8), с помощью уравнений (2.3) были определены интенсивности прошедших импульсов $I_{tr} = f(\tau)T(\tau)$ после интегрирования по времени их энергии (рис. 2.10).

Численное решения уравнения (2.3) (синяя кривая на рис. 2.8) хорошо согласуется только с экспериментальными данными для возрастания пропускания при умеренных интенсивностях возбуждения. Однако, при увеличении интенсивности накачки свыше 1, 2 ГВт/см² уменьшение пропускания не может быть объяснено в рамках уравнения (2.3) в его текущем виде.

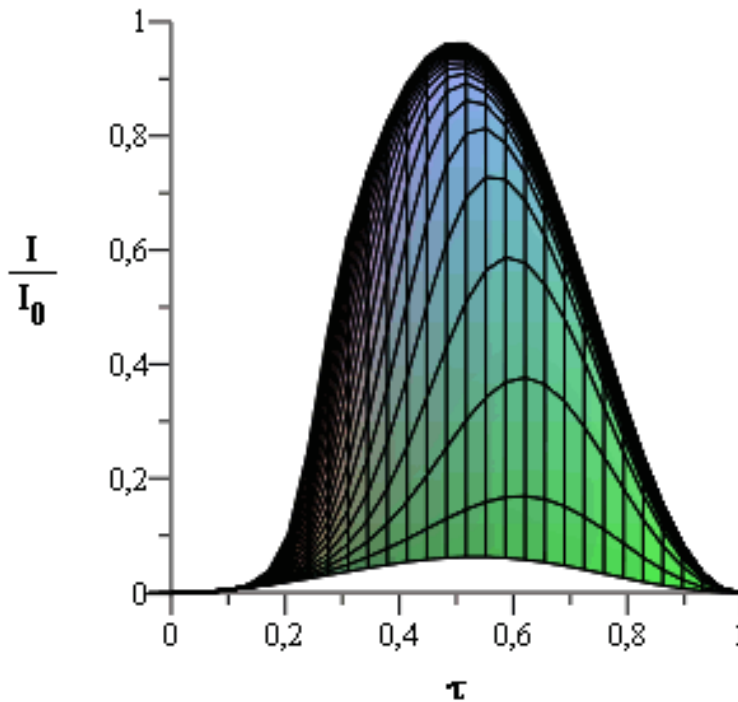


Рис. 2.10. Нормированная временная форма прошедшего импульса в зависимости от интенсивности падающего.

До настоящего момента для описания процесса нелинейного поглощения при резонансном возбуждении среды (в данном случае квантовых точек CdSe/ZnS) мощным световым импульсом и численного решения уравнения (2.3) (синяя кривая на рис. 2.8) использовалась модель насыщения поглощения двухуровневой системы с заданным (фиксированным) временем жизни возбужденного состояния [27]. Ранее в работах [111, 115, 116] при сравнении результатов экспериментов по измерению зависимости нелинейного поглощения в квантовых точках от интенсивности возбуждающего лазерного излучения с результатами расчетов время жизни возбужденного состояния квантовых точек авторы считают постоянным (не зависящим от уровня возбуждения), что, по-видимому, справедливо лишь при умеренных значениях интенсивности возбуждения.

Однако при высоких уровнях возбуждения время жизни возбужденного состояния может изменяться из-за возбуждения более одной электронно-дырочной пары в квантовой точке. Одним из таких процессов может быть безызлучательная Оже-рекомбинация - многочастичный процесс, описанный в п. 1.2.2. Времена жизни возбужденного состояния τ_{ex} могут резко уменьшаться из-за Оже-рекомбинации [34, 37, 117]. Можно предположить, что это должно приводить к уменьшению темпа насыщения поглощения с ростом интенсивности возбуждающего излучения.

Тогда зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от

интенсивности ультракороткой мощной однофотонной накачки должна объясняться процессом заполнения экситонных состояний квантовых точек, у которых время жизни возбужденного состояния, в свою очередь, тоже зависит от уровня возбуждения. При интенсивностях выше $1,2 \text{ ГВт/см}^2$, когда при возбуждении на отдельные квантовые точки приходится более одной электронно-дырочной пары, Оже-процесс может приводить к значительному уменьшению времени жизни возбужденного состояния как $\tau_{ex} = \gamma I_0^{-2}$ [34, 37-40]. Это должно быть учтено в безразмерном параметре ξ . Сопоставление измеренной зависимости пропускания от интенсивности возбуждающего излучения I_0 с результатами численного решения уравнения (2.3) указывает (рис. 2.8) на необходимость учитывать это уменьшение времени релаксации τ_{ex} только с ростом интенсивности накачки I_0 . Время релаксации постоянно при умеренных уровнях возбуждения, тогда $\xi \equiv \sigma I_0 \tau_{ex} \sim I_0$ и численное решение уравнения (2.3) рассмотрено выше. А при высоких уровнях возбуждения (возбуждении более одной электронно-дырочной пары в отдельной квантовой точке) $\tau_{ex} = \gamma I_0^{-2}$ из-за доминирующего процесса Оже-рекомбинации и $\xi \equiv \sigma I_0 \tau_{ex} = \sigma \gamma I_0^{-1} \sim I_0^{-1}$, то есть ξ становится не пропорционально, а обратно пропорционально интенсивности накачки I_0 . Тогда при высоких уровнях возбуждения уравнение (2.3) должно быть преобразовано к виду:

$$\frac{d}{d\tau}(\ln T) + \ln T = 2\sigma \gamma I_0^{-1} f(\tau)(1 - T) + \ln T_0 \quad (2.5)$$

Как видно из рис. 2.8, результаты численного расчета с использованием (2.5) согласуются с результатами эксперимента (красная кривая на рис. 2.8) при максимальных интенсивностях возбуждающих квантовых точек CdSe/ZnS лазерных импульсов. Что говорит о том, что при пикосекундном мощном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS справедливо использование модели заполнения состояний (насыщения поглощения) двухуровневой системы при нестационарном возбуждении с зависящим от интенсивности временем жизни возбужденного состояния. Это обстоятельство может быть связано с изменением времени жизни экситонов в квантовых точках из-за доминирующего при больших уровнях возбуждения процесса безызлучательной Оже-рекомбинации.

2.2.3. Сопутствующие эффекты, приводящие к изменению поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

Помимо эффекта заполнения состояний ряд процессов может вызвать изменение поглощения на частоте основного экситонного перехода квантовых точек $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ при возбуждении мощными лазерными импульсами: штарковский сдвиг экситонного перехода, нагрев образца (наноструктур) в результате поглощения света, обратимая и необратимая деградация квантовых точек (увеличение поглощения – photodarkening-effect) при значительных дозах облучения образцов.

1) Как рассматривалось в п. 1.2.3, при больших интенсивностях возбуждающего квантовые точки излучения электрон или дырка, преодолевшие соответствующие барьеры, могут быть захвачены на поверхности квантовых точек [19]. В результате пространственного разделения зарядов эффект Штарка, вызванный образовавшимся локальным электрическим полем, приводит к смещению уровней и низкочастотному (красному) зарядово-индуцированный штарковскому сдвигу экситонного перехода [118]. Из рис. 2.5 видно, что штарковский сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область при больших уровнях возбуждения должен приводить к уменьшению поглощения. Однако это противоречит обнаруженному увеличению поглощения при максимальных уровнях возбуждения (рис. 2.8).

2) Так как для изучения оптических свойств квантовых точек используются мощные лазерные импульсы очень малой длительности, естественно предположить, что облучение вещества столь мощным световым импульсом так же может привести к его нагреву, что, в свою очередь, может привести к изменению свойств самого вещества, то есть перестройке его энергетического спектра. В объемных полупроводниках нагрев приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, а в случае квантовых точек нагрев приводит к уменьшению расстояния между основными энергетическими уровнями, следовательно, длина волны перехода увеличивается, и спектр пропускания сдвигается в область больших длин волн. Однако нагрев коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS (оцененное повышение температуры при поглощении ультракоротких импульсов лазера не превышало 10 градусов) [119, 120] и соответствующий низкочастотный сдвиг основного экситонного перехода (рис. 2.5) в данном эксперименте аналогично могут привести лишь к дополнительному уменьшению, а не увеличению поглощения.

3) При превышении интенсивности возбуждающих лазерных импульсов определенного порога и при большой дозе облучения (большом числе возбуждающих импульсов) возможно увеличение поглощения квантовых точек за счет эффекта

фотозатемнения (п. 1.2.4). Однако даже в случае обратимой деградации, восстановление пропускания квантовых точек требует значительного времени. Результаты, приведенные на рис. 2.8, были получены при интенсивностях возбуждающего излучения, не превышавших порог возникновения этого эффекта. Отсутствие деградации подтверждено также идентичной зависимостью пропускания квантовых точек, как при увеличении, так и при уменьшении интенсивности возбуждающих лазерных импульсов.

Таким образом, эффект насыщения с зависящим от интенсивности света временем жизни возбужденного экситонного состояния можно считать доминирующим процессом, вызывающим уменьшение пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения.

§2.3. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода

Времена жизни возбужденного состояния могут резко уменьшаться из-за Оже-рекомбинации [34, 37, 117] только при высоких уровнях возбуждения (при уровне возбуждении более одной электронно-дырочной пары в квантовых точках). Как было показано выше учет постоянства времени жизни возбужденного состояния при умеренных накачках (синяя кривая на рис. 2.8) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Можно предположить, что зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при умеренных накачках позволит наблюдать особенности процесса заполнения состояний в квантовых точках, не связанных с быстрым безызлучательным распадом экситонов. Для наблюдения процесса насыщения поглощения в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS различных размеров, а, значит, различных расстроек частот максимумов поглощения от энергии возбуждения, были проведены дополнительные эксперименты при стационарном возбуждении.

2.3.1. Экспериментальная установка для измерения пропускания коллоидных квантовых точек при однофотонном стационарном возбуждении

Экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 2.11, использовалась для измерения нелинейного пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при различных уровнях стационарного однофотонного резонансного возбуждении основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ наносекундными импульсами второй гармоники

$\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера (подробно рассмотрен в п. 4.3.1). 12-наносекундный импульс на длине волны 1080 нм $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера работающего в режиме модуляции добротности через систему призм проходил на кристалл удвоения частоты KDP, в котором происходит преобразование излучения во вторую гармонику 2ω (540 нм), а затем основная частота лазерного излучения ω (1080 нм) блокируется с помощью фильтра СЗС-25. Длительность второй гармоники импульса $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера порядка времен жизни носителей в несколько нс, то есть возбуждение является стационарным и может описываться моделью насыщения поглощения двухуровневой системы п.

1.2.1. Интенсивность падающих на кювету с коллоидными квантовыми точками лазерных импульсов регулировалась с помощью набора нейтральных светофильтров и фокусировкой собирающей линзой с фокусным расстоянием $F = 19$ см. С помощью измерителя энергии OPHIR, который ставился сразу после кюветы, измерялась средняя (по ~ 10 импульсам) энергия лазерного излучения, прошедшего через кювету толщиной 1 мм с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS и через кювету с гексаном. Таким образом, учитывались отражения от граней стеклянной кюветы и влияние незначительного поглощения гексана. Из отношения прошедшей и падающей на квантовые точки энергии была получена зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от интенсивности возбуждающего излучения.

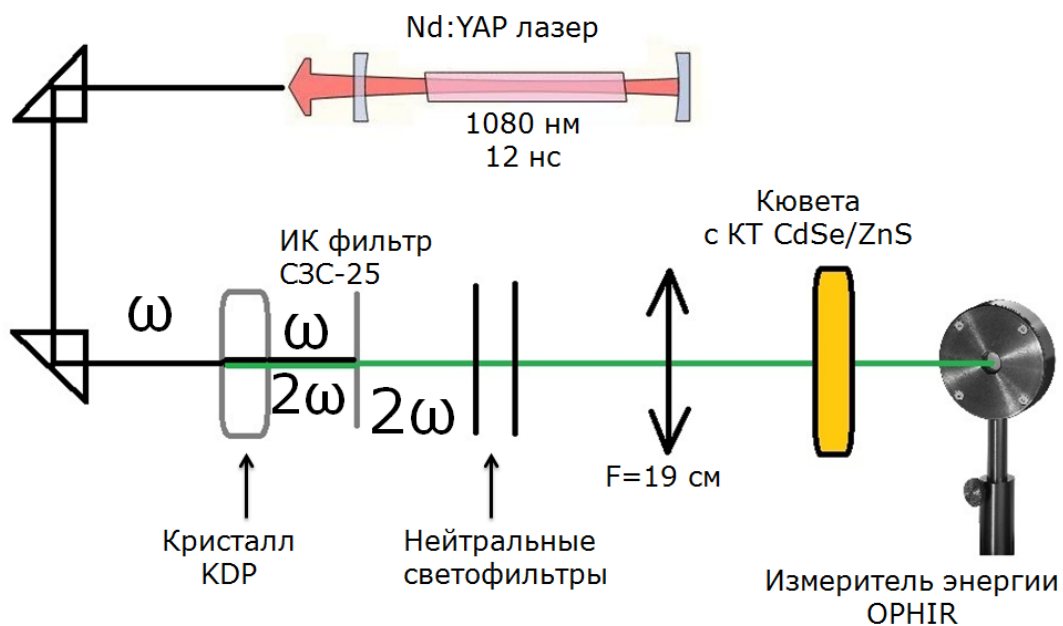


Рис. 2.11. Схема экспериментальной установки для измерения пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения в стационарном режиме.

2.3.2. Эффекты, сопутствующие насыщению поглощения при стационарном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS

Для исследования особенностей процесса насыщения поглощения в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS различных размеров при стационарном возбуждении проводились измерения на установке (рис. 2.11), описанной выше. Использовались квантовые точки с различными отстройками основных экситонных переходов от энергии возбуждения: КТ0, КТ1, КТ2 (концентрация в растворе порядка 10^{17} см⁻³), и КТ2' - образец КТ2 с меньшей концентрацией (порядка 10^{16} см⁻³). Для всех исследуемых образцов квантовых точек CdSe/ZnS на экспериментальных зависимостях пропускания от интенсивности возбуждения (рис. 2.12а-2.15а) наблюдается сначала рост пропускания, а затем либо выход на константу (рис. 2.12а, 2.14а) либо дальнейший спад пропускания (рис. 2.13а, 2.15а).

Для образца квантовых точек CdSe/ZnS КТ0 поглощение с увеличением уровня возбуждения сначала растет, а затем остается постоянным в пределах ошибок измерений (рис. 2.12а). То есть наблюдается характерная зависимость пропускания (первоначальный рост и выход на константу) от интенсивности в случае насыщения поглощения [26] (п. 1.2.1). Однако, рост пропускания должен достигать единицы, а на рис. 2.12а видно, что пропускание стремится не к единице. Это может быть связано с несколькими процессами.

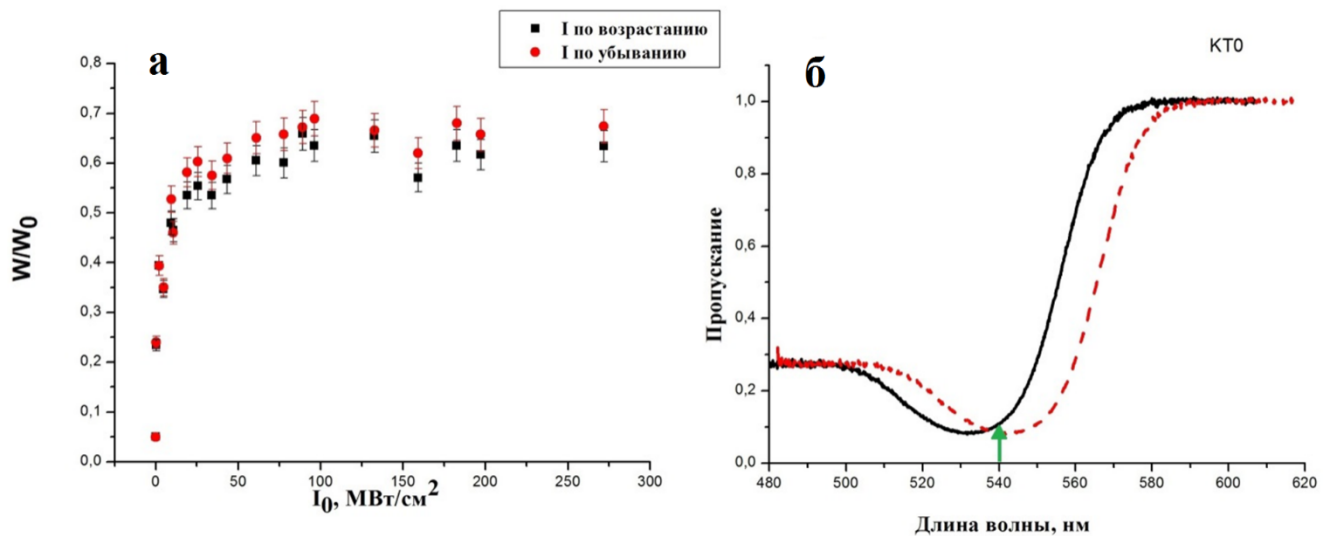


Рис. 2.12. (а) График зависимости пропускания квантовых точек CdS/ZnS КТ0 от интенсивности возбуждающего излучения. (б) Спектр пропускания квантовых точек CdS/ZnS КТ0, пунктиром указан его возможный штарковский сдвиг. Стрелкой указана длина волны возбуждающего лазерного излучения.

К замедлению темпа роста пропускания может приводить зарядово-индуцированный длинноволновый штарковский сдвиг [53] (п. 1.2.3.2). Однако, по спектру пропускания

квантовых точек КТ0 (рис. 2.12б) видно, что возбуждение основного экситонного перехода происходит практически в резонанс и при возможном красном сдвиге спектра пропускания из-за Штарк-эффекта пропускание практически не изменится. То есть для образцов квантовых точек КТ0 выход пропускания на постоянный уровень при высоких уровнях возбуждения не может быть объяснен эффектом Штарка.

К постоянному уменьшению зарегистрированного пропускания может приводить рассеяние излучения на коллоидном растворе квантовых точек - эффект Тиндаля [121]. Эффектом Тиндаля называют рассеяние света при прохождении через среду с неоднородным по объему показателем преломления. Рассеяние происходит без изменения формы спектра, то есть в случае эффекта Тиндаля является рэлеевским. В таких растворах имеются различия между показателем преломления растворителя и растворенных в нем частиц. Эффект проявляется на взвешенных частицах размером в несколько десятков раз больше атомов (что соответствует размерам квантовых точек), но не наблюдается в ионных и молекулярных растворах. Однако частицы или другие неоднородности среды, на которых происходит рассеяние, должны быть во много раз меньше длины волны рассеиваемого излучения (что также выполняется в случае коллоидных растворов квантовых точек). Тиндалевское рассеяние можно представить как поглощение и отражение света по всему телесному углу от поверхности растворенных частиц. В коллоидных растворах также может быть объяснено дифракцией электромагнитной волны падающего излучения на взвешенных частицах. Это возможно тогда, когда размеры частиц (до 1 мкм) сопоставимы с длиной волны падающего света. Невооруженным человеческим глазом тиндалевское рассеяние видно как равномерное объемное свечение области, находящейся на пути падающего излучения. Чем выше концентрация рассеянных частиц, а также чем больше их размер, тем ярче рассеянный ими свет, при условии равной интенсивности падающего излучения. Явление тиндалевского рассеяния наблюдалось в проводимых экспериментах. Сразу за кюветой был виден рассеянный свет, исходящий в виде светящегося конуса с углом примерно 50 градусов, когда узкий лазерный луч проходил через стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками, наполненную коллоидным раствором квантовых точек. По этой причине измеритель энергии ОРНІR приходилось ставить сразу же за кюветой, чтобы излучение максимально полно попадало на него.

Под действием мощного и более длительного наносекундного излучения в увеличении поглощения может проявляться рассмотренный выше эффект фотозатемнения (photodarkening) [122] (п. 1.2.4). Однако известно, что данное явление обратимое. То есть если в один момент этот эффект начал проявляться, то необходимо закончить облучать квантовые точки и дать им некоторое время для восстановления их первоначальных свойств. Чтобы проверить

(подтвердить или исключить) влияние эффекта фотозатемнения [122] необходимо было провести измерение пропускания еще раз, но при уменьшении интенсивности падающего излучения. Если этот график зависимости пропускания от интенсивности накачки совпадет с построенным ранее при увеличении накачки, то эффект фотозатемнения не проявляется. И проявляется, если графики не совпадают. На рис. 2.12а черными точками показана зависимость пропускания от накачки при возрастании интенсивности падающего излучения, а красными при падающей интенсивности. Графики совпадают в пределах погрешности, следовательно эффект фотозатемнения не проявляется. Также пропускание может не доходить до единицы из-за большого линейного поглощения слабой периферии лазерного луча, то есть насыщение происходит только в центре лазерного луча, но не по его краям.

Также к уменьшению пропускания может приводить и нагрев квантовых точек. Зависимость такого сдвига от температуры была измерена в работе [119, 120]. Показано, что при увеличении температуры квантовых точек от 23 °С до 50 °С спектр сдвигается на 2,3 нм. При температуре около 50 °С гексан закипает, чего не наблюдается в нашем случае, следовательно, вклад нагрева квантовых точек в сдвиг спектра пропускания не может превышать двух нм, что дает малый вклад в изменение пропускания. Таким образом, влиянием температурного сдвига линии поглощения так же можно пренебречь для всех используемых наборов квантовых точек CdSe/ZnS. Кроме того, тепловой сдвиг тоже является обратимым процессом и его отсутствие также подтверждается совпадением в пределах погрешности графиков на рис. 2.12а. Стоит отметить, что аналогичные измерения проводились для всех образцов квантовых точек и на всех рис. 2.12а-2.15а наблюдается аналогичное согласование экспериментальных данных. Таким образом, влияние эффекта фотозатемнения и температурного сдвига линии поглощения могут быть исключены для всех используемых образцов квантовых точек и в дальнейшем упоминаться уже не будет.

Можно оценить параметр насыщения и время жизни носителей заряда для квантовых точек КТ0 с практически резонансным возбуждением. Из теории насыщения в стационарном режиме (п. 1.2.1) $S = \frac{I}{I_s} = \frac{\alpha_0}{\alpha} - 1 - \delta^2 = 1,7$, где α_0 и α - коэффициенты линейного (начального) и нелинейного поглощения, $\delta^2 = 0,02$ - расстройка частоты возбуждения от резонанса. Зависимость пропускания от интенсивности накачки позволила оценить интенсивность насыщения $I_s = \frac{\hbar\omega}{2\sigma\tau} \approx 2$ МВт/см², таким образом времена жизни носителей зарядов могут быть оценены как $\tau \sim 1$ нс. Полученные результаты согласуются с литературными данными: времена излучательной рекомбинации составляют порядка нескольких наносекунд, однако может наблюдаться длинный временной хвост порядка 25 нс (по-видимому, так долго релаксируют те

носители, которые захватились на поверхность) [53]. Для других образцов КТ1, КТ2, КТ2' (которые будут описаны ниже) параметры насыщения S по оценке будут несколько меньше, однако энергии основных переходов у них больше, что дает сопоставимые по порядку величины времена релаксации носителей зарядов. Оцененные времена значительно превышают характерные времена процесса Оже-рекомбинации, порядка нескольких пс [33, 123]. Это подтверждает сделанное предположение об исключении влияния Оже-распада экситонов в данных условиях эксперимента.

Иная зависимость пропускания от интенсивности накачки наблюдается для раствора квантовых точек КТ1 (рис. 2.13а) – после увеличения пропускания наблюдается его спад. Это дальнейшее падение пропускания можно объяснить описанным выше зарядово-индуцированным Штарк-эффектом [124]. В отличие от образца КТ0, по спектру пропускания квантовых точек КТ1 (рис. 2.13б) видно, что при его возможном красном смещении из-за Штарк-эффекта [118] должно происходить уменьшение пропускания. То есть для образцов квантовых точек КТ1 замедление роста пропускания может быть связано с эффектом Штарка.

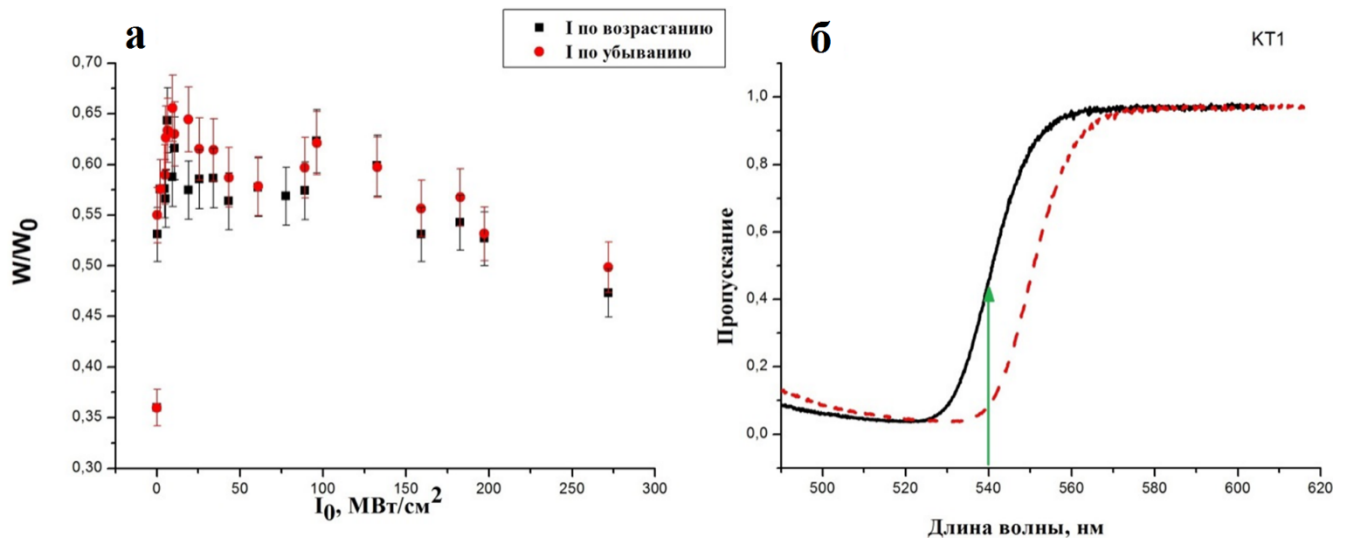


Рис. 2.13. (а) График зависимости пропускания квантовых точек CdS/ZnS КТ1 от интенсивности возбуждающего излучения. (б) Спектр пропускания квантовых точек CdS/ZnS КТ1, пунктиром указан его возможный штарковский сдвиг. Стрелкой указана длина волны возбуждающего лазерного излучения.

Для образцов квантовых точек КТ2 (рис. 2.14а) и КТ2' (рис. 2.15а) наблюдаются аналогичные зависимости пропускания от накачки. В одном случае насыщение выходит на константу (рис. 2.14а), а в другом наблюдается дальнейший спад пропускания (рис. 2.15а). Стоит напомнить, что это образцы квантовых точек одинаковых размеров, но различной концентрации (у КТ2' она меньше). Таким образом, возбуждение в них происходит одинаковым

образом по отстройке от максимума поглощения, но при этом их спектры отличаются количественно (рис. 2.14б, 2.15б).

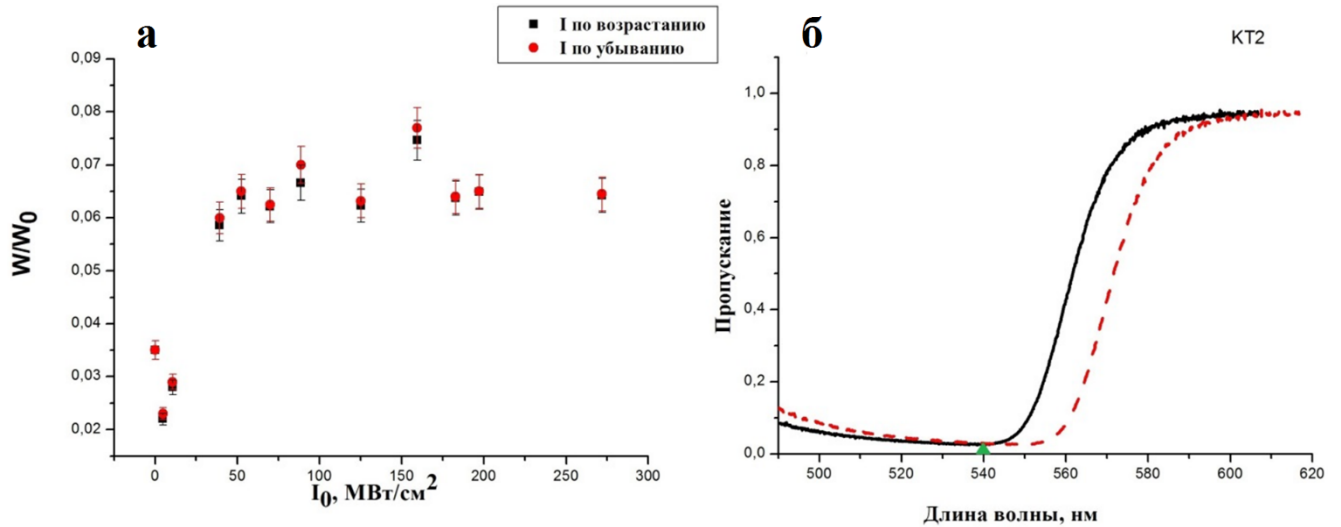


Рис. 2.14. (а) График зависимости пропускания квантовых точек CdS/ZnS KT2 от интенсивности возбуждающего излучения. (б) Спектр пропускания квантовых точек CdS/ZnS KT2, пунктиром указан его возможный штарковский сдвиг. Стрелкой указана длина волны возбуждающего лазерного излучения.

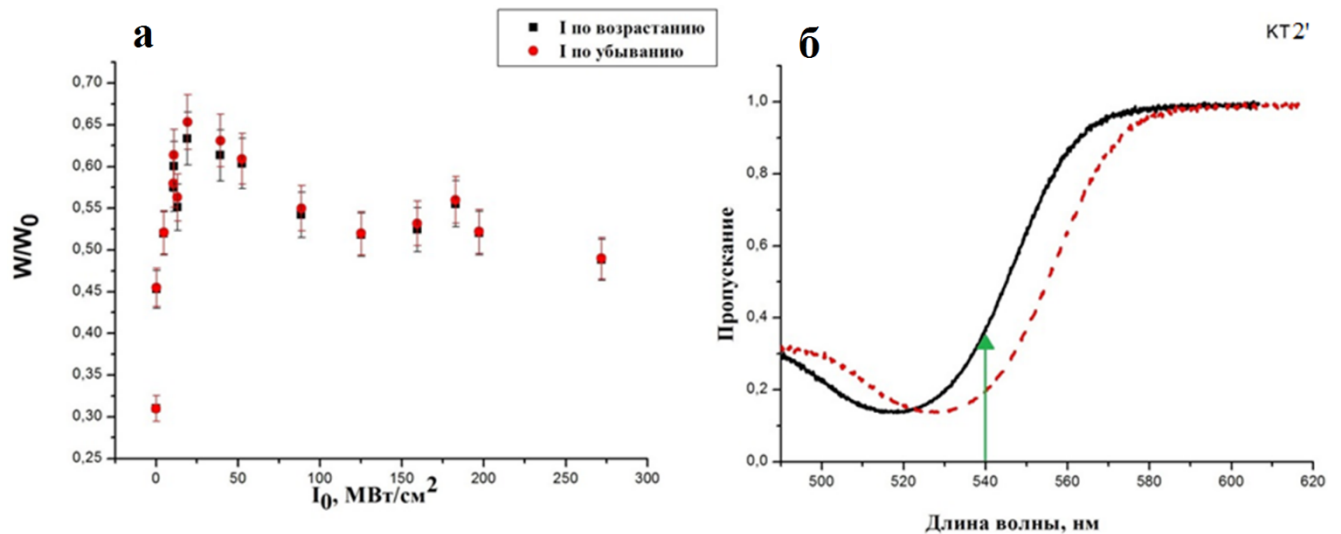


Рис. 2.15. (а) График зависимости пропускания квантовых точек CdS/ZnS KT2' от интенсивности возбуждающего излучения. (б) Спектр пропускания квантовых точек CdS/ZnS KT2', пунктиром указан его возможный штарковский сдвиг. Стрелкой указана длина волны возбуждающего лазерного излучения.

Для образца большей концентрации KT2 с начальным пропусканием 3 % штарковский сдвиг экситонного перехода не может приводить к изменению пропускания (рис. 2.14б). Таким образом, с ростом накачки пропускание должно либо расти, либо выходить на насыщение.

Последнее и наблюдается на эксперименте (рис. 2.14а). Для более прозрачного на длине волне возбуждения образца КТ2' с начальным пропусканием 31 % штарковский сдвиг поглощения [118] должен приводить к уменьшению пропускания (рис. 2.15б). И на экспериментальной зависимости (рис. 2.15а) рост пропускания сменяется его уменьшением. Таким образом, все полученные результаты хорошо описываются в рамках модели насыщения с учетом влияния Штарк-эффекта в используемых образцах квантовых точек CdSe/ZnS при создаваемых уровнях накачки.

Подытоживая, экспериментальные результаты указывают на то, что при стационарном возбуждении коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS различных размеров и концентраций существуют два доминирующих эффекта: эффект насыщения поглощения и зарядово-индуцированный Штарк-эффект, которые сопровождаются значительным тиндалевским рассеянием. Влияния же эффектов фотозатемнения, Оже-процесса и температурного сдвига линии поглощения не происходит или оно пренебрежимо мало.

§2.4. Самодифракция френелевского и фраунгоферовского видов ультракоротких лазерных импульсов при формировании канала прозрачности и наведенной диафрагмы в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

Одними из интересных и значимых, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, эффектов в нелинейной оптике являются эффекты самовоздействия мощных лазерных пучков. Под эффектами самовоздействия понимаются изменения характера распространения света в нелинейной среде, обусловленные зависимостью свойств среды от свойств падающего света. Примером являются самофокусировка и самодефокусировка светового пучка, самовращение плоскости поляризации, самодифракция на наведенной в нелинейно поглощающей среде диафрагме. Самодифракция является весьма общим эффектом, который при достаточной мощности излучения может реализовываться во многих оптически нелинейных сильно поглощающих средах. В данной работе была экспериментально получена самодифракция в полупроводниковых структурах пониженной размерности - коллоидных растворах квантовых точек CdSe/ZnS.

2.4.1. Экспериментальная установка для исследования особенностей распространения пикосекундных лазерных импульсов через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS

Методика исследования особенностей распространения лазерного излучения в квантовых точках основана на регистрации поперечного сечения пучка одиночного лазерного импульса, прошедшего через кювету с коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h)-1S(e)$.

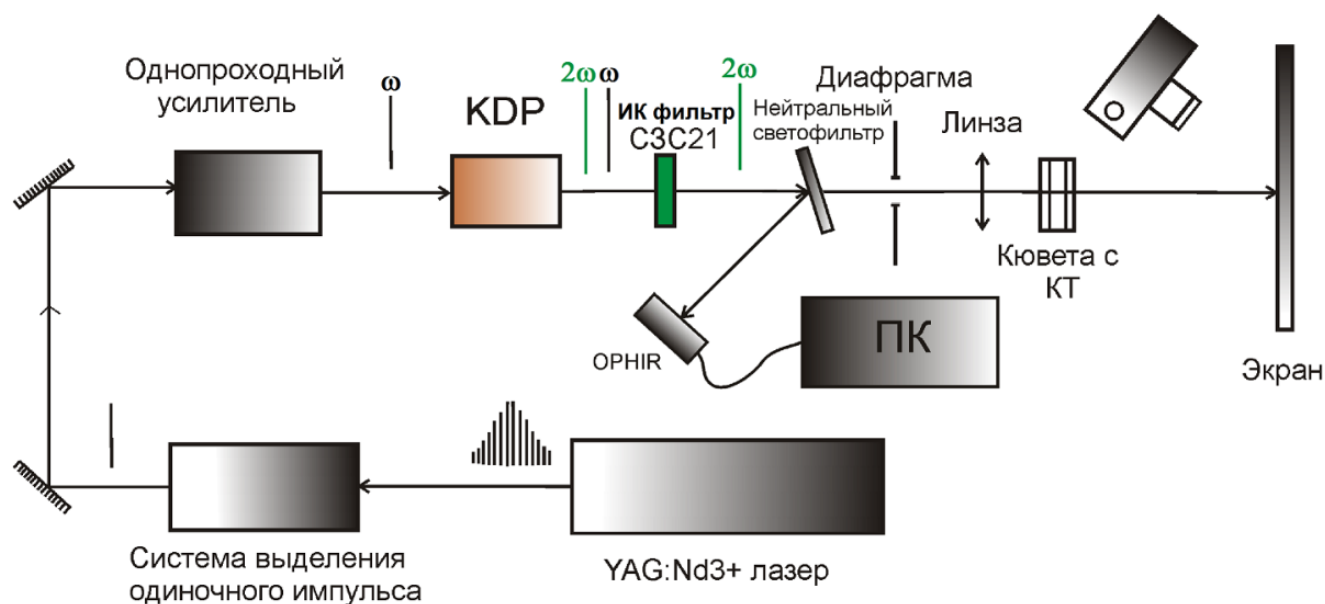


Рис. 2.16. Схема экспериментальной установки для наблюдения особенностей распространения луча лазера через коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS.

Установка, блок-схема которой приведена на рис. 2.16, собрана для изучения особенностей распространения ультракороткого лазерного излучения в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS. Для резонансного возбуждения основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ в квантовых точках CdSe/ZnS использовались мощные 30-пикосекундные одиночные импульсы цуга Nd³⁺:YAG-лазера, работающего в режиме синхронизации мод. Длина волны излучения лазера - 1064 мкм. С помощью системы выделения одиночного импульса (использующей эффект Керра) из цуга выделялся одиночный импульс. Затем он в несколько раз усиливался в однопроходном усилителе. Проходя через нелинейный кристалл КДП (кристалл удвоения частоты излучения) он удваивал свою частоту (коэффициент преобразования ~ 10 %). На выходе из кристалла с помощью фильтра СЗС21 исключалось излучение на основной частоте, и пропускалась только вторая гармоника, соответствующая длине волны 532 нм (видимый свет). Далее находился набор нейтральных светофильтров, который позволял регулировать энергию одиночных пикосекундных импульсов и также

отводить небольшую часть излучения на измеритель энергии OPHIR, таким образом позволяя измерять энергию импульсов накачки. Для уменьшения засветки от ламп вспышки усилителя и лазера использовалась диафрагма. Излучение второй гармоники фокусировалось с помощью собирающей линзы на кювете толщиной 1 мм с раствором квантовых точек CdSe/ZnS КТ0. За кюветой с раствором квантовых точек устанавливался непрозрачный экран. Изображение лазерного пучка, прошедшего через кювету, на этом экране фотографировалось фотоаппаратом, работающем в линейном режиме (с линейной зависимостью выходного сигнала от интенсивности света на входе).

Первоначально был измерен профиль возбуждающего лазерного излучения (распределение интенсивности луча лазера в поперечном направлении). При прохождении лазерного импульса накачки через кювету с чистым гексаном без квантовых точек, его изображение на экране имело форму круга (рис. 2.17а), а распределение интенсивности в поперечном сечении (рис. 2.17б) было близко к гауссовой форме, то есть интенсивность излучения плавно спадает от центра к периферии. Небольшое отклонение от гауссовой формы при наибольшей интенсивности, видимо, связано с насыщением приемника.

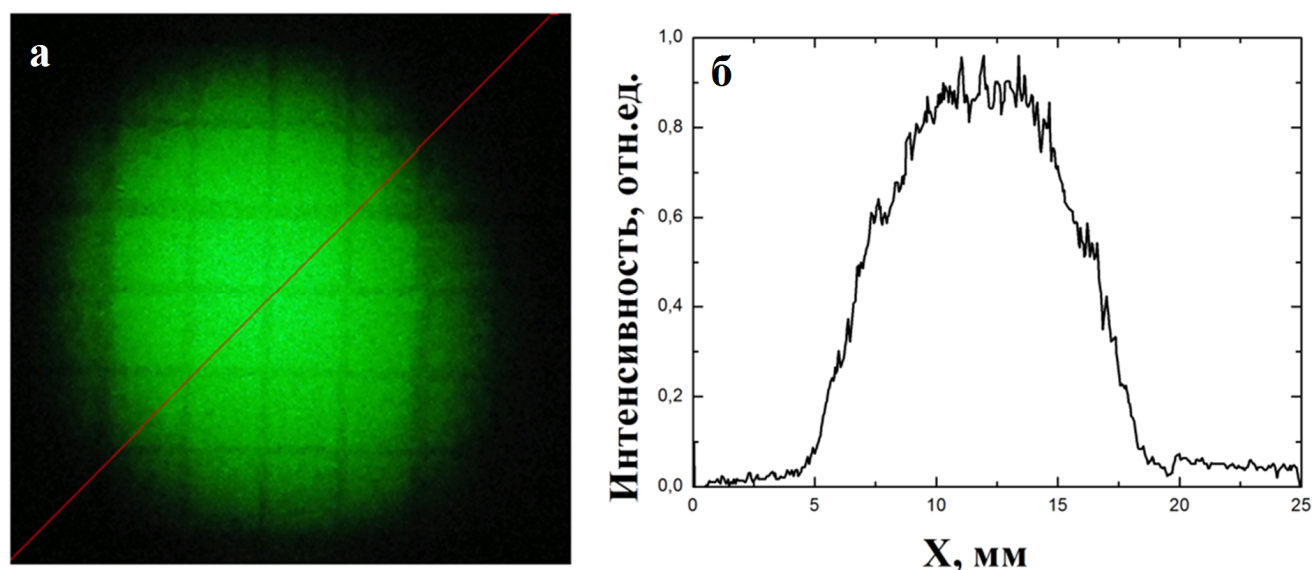


Рис. 2.17. Профиль (а) и распределение (б) интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления в поперечном сечении на выходе из кюветы с гексаном.

Начальное пропускание 2 мм кюветы с коллоидным раствором квантовых точек КТ0 CdSe/ZnS на длине волны возбуждающего импульса 532 нм составляло около 1-3 %. То есть проводились исследования образцов квантовых точек, обладающих очень сильным линейным поглощением. Концентрации квантовых точек в растворе составляли порядка 10^{17} см^{-3} .

Профиль интенсивности лазерного луча на входе и на выходе из кюветы измерялся при сильной (линза с фокусным расстоянием 25 мм - рис. 2.18) и слабой фокусировке (линза с

фокусным расстоянием 100 мм - рис. 2.22) излучения в кювете (схема установки). Во всех экспериментах фокус линзы находился за кюветой с квантовыми точками: $F > a$ на рис. 2.18 и 25. При изменении расстояния между линзой и кюветой (a на рис. 2.18 и 2.22) площадь сечения лазерного пучка в кювете, а, значит, уровень возбуждения (параметр насыщения S) изменяются (рис. 2.18). Изменение уровня возбуждения возможно так же осуществлять подбором нейтральных светофильтров. Таким образом, измерения проводились при различных уровнях возбуждения: различных комбинациях нейтральных светофильтров и расстояний от линзы, но при одинаковых параметрах фотоаппарата. Также контролировалась энергия падающих на кювету с квантовыми точками импульсов.

При относительно малых уровнях возбуждения (малых расстояниях между линзой и кюветой a на рис. 2.18 и 2.22) распределение интенсивности в поперечном сечении пучка, прошедшего через кювету с квантовыми точками, оставалось близким к гауссовой форме. Дополнительное уменьшение интенсивности возбуждения с помощью нейтрального светофильтра HC7 приводило к полному поглощению света в квантовых точках. Это подтверждает сильное линейное поглощение в используемых растворах квантовых точек КТ0 CdSe/ZnS.

2.4.2. Самодифракция Френеля ультракоротких лазерных импульсов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

На рис. 2.18 представлена схема сильной фокусировки излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера короткофокусной линзой $F = 25$ мм в кювету с квантовыми точками CdSe/ZnS. Так как кювета с квантовыми точками расположена до фокуса линзы лазерное излучение внутри кюветы имеет вид сходящегося пучка.

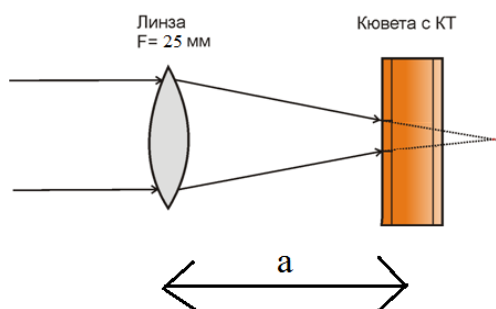


Рис. 2.18. Схема фокусировки лазерного излучения 25 мм линзой в кювету с квантовыми точками.

На рис. 2.19 и 2.20 представлены результаты измерения профиля интенсивности лазерного луча на выходе из кюветы с сильно поглощающим коллоидным раствором квантовых

точек CdSe/ZnS при резонансном возбуждении основного экситонного перехода при фокусировке излучения линзой $F = 25$ мм. При интенсивностях лазерного импульса на входе в образец $I_0 = 1$ ГВт/см² и $I_0 = 1,2$ ГВт/см² получены изображения профиля пучка (рис. 2.19а, 2.20а) и распределение (рис. 2.19б, 2.20б) интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления в поперечном сечении на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS. На выходе из кюветы обнаружено кольцевое распределение интенсивности с максимальным или минимальным значением интенсивности в центре (рис. 2.19, 2.20): в центре проявляется яркое или темное пятно в зависимости от уровня возбуждения, сопровождающееся концентрическими кольцами.

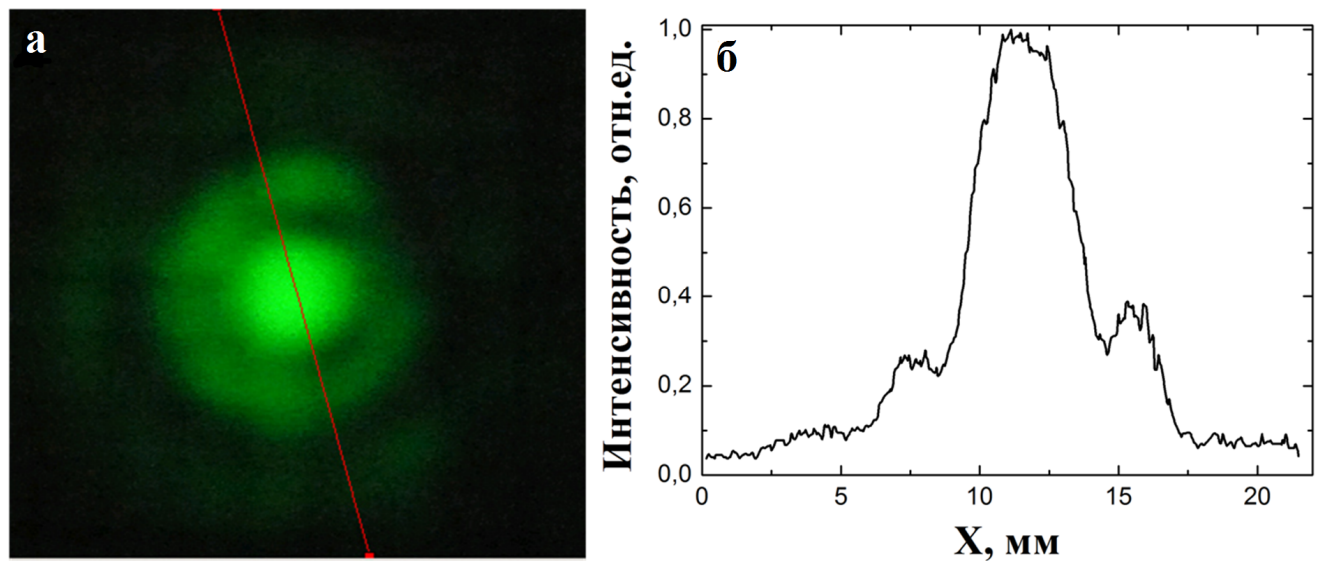


Рис. 2.19. Профиль (а) и распределение (б) интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления в поперечном сечении на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS при интенсивности лазерного импульса на входе в образец $I_0 = 1$ ГВт/см² и фокусировке падающего лазерного излучения 25 мм линзой.

При $I_0 = 1$ ГВт/см² (рис. 2.19) профиль пучка, прошедшего через кювету с квантовыми точками, состоит из нескольких отчетливо различимых колец (рис. 2.19а). Распределение интенсивности по поперечному сечению (рис. 2.19б) состоит из центрального максимума (центральное яркое пятно на рис. 2.19а, диаметр которого меньше диаметра луча в отсутствии квантовых точек на рис. 2.17) и нескольких дополнительных максимумов. Таким образом, можно судить, что линейного пропускания квантовых точек не наблюдается. С увеличением интенсивности возбуждающего импульса (увеличением расстояния a между фокусирующей линзой и кюветой с раствором квантовых точек) профиль пучка и распределение интенсивности поперечного сечения пучка значительно изменяются при $I_0 = 1,2$ ГВт/см² (рис. 2.20). В центре пучка отчетливо наблюдается темное пятно (рис. 2.20а), пик

интенсивности сменяется минимумом (рис. 2.20б). Эти изменения также сопровождаются образованием темных и светлых колец.

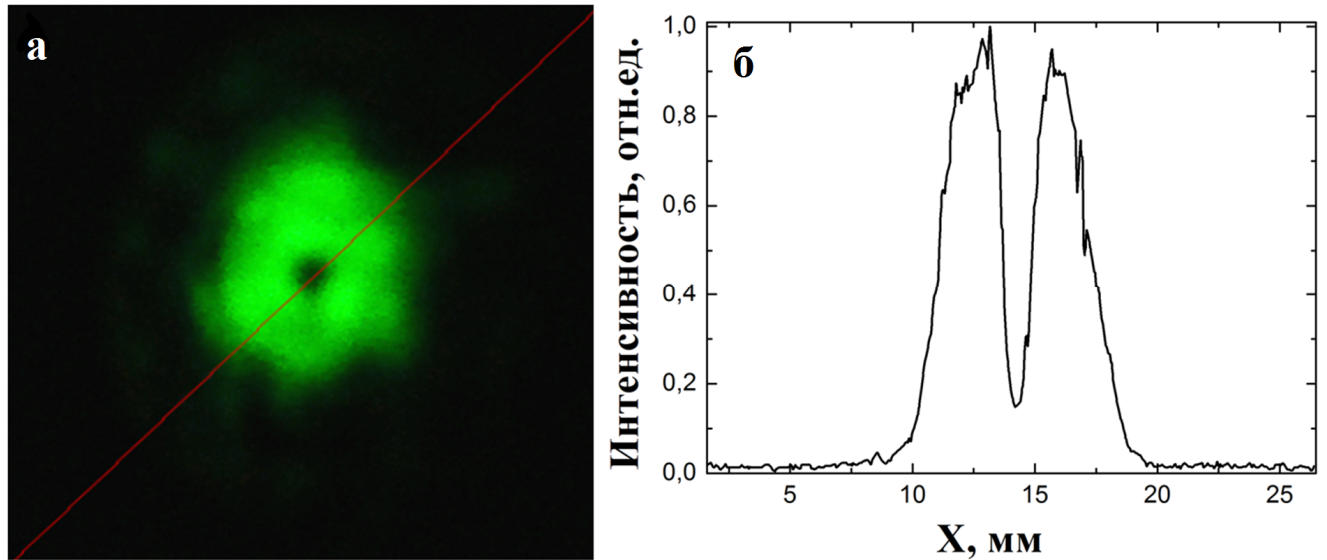


Рис. 2.20. Профиль (а) и распределение (б) интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления в поперечном сечении на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS при интенсивности лазерного импульса на входе в образец $I_0 = 1,2$ ГВт/см² и фокусировке падающего лазерного излучения 25 мм линзой.

Важно отметить, что распределение интенсивности прошедшего света в виде колец при интенсивности одиночного возбуждающего импульса $I_0 = 1$ ГВт/см² с максимальной (рис. 2.19), а при $I_0 = 1,2$ ГВт/см² с минимальной (рис. 2.20) интенсивностью в центре наблюдается только при большой интенсивности возбуждающих лазерных импульсов на входе. А так как на входе в кювету распределение интенсивности в поперечном сечении луча лазера имело гауссову форму (рис. 2.17), то можно утверждать, что кольцевое распределение приобретает при прохождении высокоинтенсивных лазерных импульсов через коллоидный раствор квантовых точек. То есть наблюдается эффект самовоздействия.

Таким образом, дифракционные кольца, типичные для дифракции Френеля, обнаружены для лучей, прошедших через сильно линейно поглощающую кювету и сохраняющих направление распространения лучей на входе в кювету (рис. 2.16). Их симметричное поперечное распределение интенсивности и число колец зависит от интенсивности входного луча. Обнаруженное распределение интенсивности излучения на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS можно объяснить распространением ограниченного по сечению мощного лазерного луча в нелинейной среде с локальными параметрами, зависящими от интенсивности света. По-видимому, можно выделить несколько сосуществующих процессов.

1) Как уже отмечалось выше, кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS обладает значительным поглощением при малых уровнях возбуждения. Процесс заполнения состояний (эффект насыщения поглощения) и возможный штарковский сдвиг поглощения при высоких уровнях возбуждения приводят к просветлению коллоидного раствора квантовых точек, практически оптически непрозрачного при малой интенсивности света для длины волны используемого лазерного излучения. Как показано в п. 2.2.2, даже при уменьшении времени жизни экситонов при высоких уровнях возбуждения из-за безызлучательной Оже-рекомбинации пропускание остается значительным (рис. 2.8). Когда одновременно велики значения коэффициента поглощения α и параметра насыщения S , мощный 30-пикосекундный импульс излучения на удвоенной частоте Nd³⁺:YAG-лазера, соответствующей резонансному возбуждению электронно-дырочного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ в квантовых точках CdSe/ZnS, инициирующий уменьшение экситонного поглощения, формирует в среде наведенный канал прозрачности, внутри которого из-за сильного насыщения поглощение мало. Интенсивный импульс может проникать вглубь коллоидного раствора квантовых точек с сильным линейным поглощением на гораздо большие расстояния, чем ненасыщающий слабый импульс в линейном режиме.

2) Так как лазерный луч неоднороден вдоль своей радиальной координаты r и имеет гауссову форму по сечению (более интенсивный в центре и менее на периферии на рис. 2.17), то параметр насыщения зависит от r как $S \sim I \sim E^2 \sim \exp\left(-\left(\frac{2r}{r_0}\right)^2\right)$, где r_0 – характерный радиус пучка. По мере проникновения в коллоидный раствор квантовых точек луч света насыщает основной экситонный переход в квантовых точках только в области наибольшей интенсивности пучка (в его центре) и теряет свои внешние слои малой интенсивности из-за гораздо большего поглощения на периферии луча, чем в центре (только центр пучка насыщает коллоидный раствор квантовых точек и проходит насквозь). Происходит «обдирание» луча [28, 125] – стрип-эффект (strip-effect), приводящий к изменению профиля луча, края которого из плавных становятся резкими. Возникает наведенная «жесткая» диафрагма - круглая апертура с резкими краями.

3) Таким образом, в случае сильной фокусировки из-за эффекта насыщения, штарковского сдвига поглощения и стрип-эффекта в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS может происходить френелевская самодифракция лазерного луча на наведенной диафрагме, аналогично дифракции на круглом отверстии. Дифракцией Френеля на круглом «отверстии» можно объяснить образование колец с максимумом или минимумом интенсивности в центре (рис. 2.19 и 2.20), так как диаметр наведенной диафрагмы зависит от

интенсивности входного импульса света. Таким образом, поперечное сечение распределения интенсивности на выходе зависит от диаметра наведенной диафрагмы и, соответственно, от числа открытых зон Френеля.

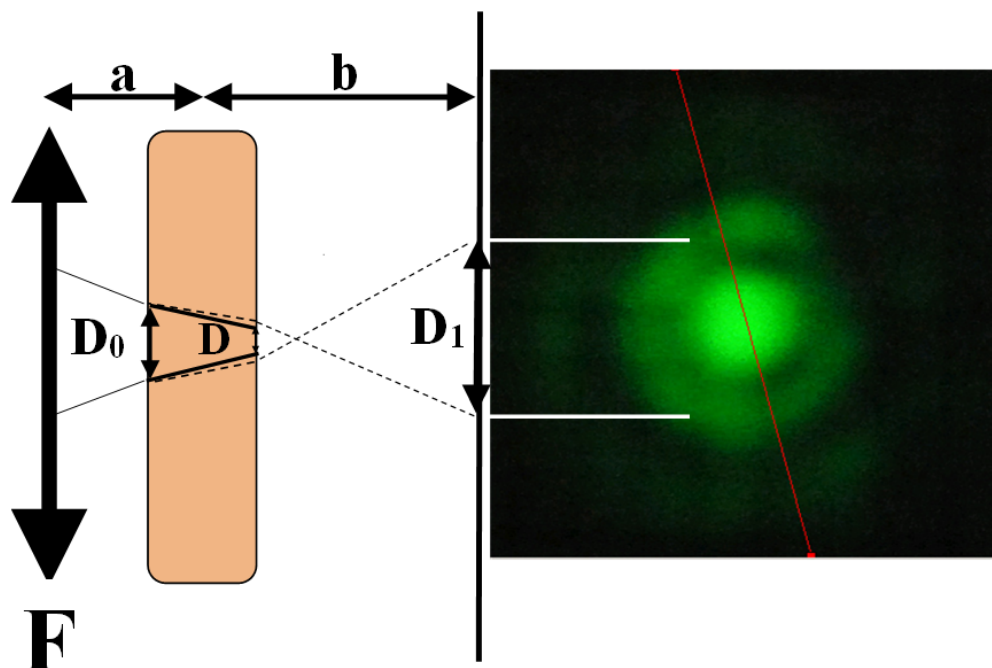


Рис. 2.21. Схема распространения в кювете пучков слабой интенсивности, испытывающих только линейное поглощение (штриховые линии), и пучков большой интенсивности, создающих канал прозрачности (сплошные линии).

Итак, обнаруженное распределение интенсивности в поперечном сечении для лазерных лучей может быть отнесено к френелевской самодифракции луча лазера на круглой апертуре (на круглом «отверстии»), возникающей из-за возбуждения наведенного канала прозрачности вследствие уменьшения (просветления) экситонного поглощения в квантовых точках CdSe/ZnS при резонансном возбуждении мощными пикосекундными импульсами второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера. Полученные результаты позволяют измерить диаметр возникающей апертуры (образуемого канала прозрачности) при различной интенсивности возбуждающего луча (рис. 2.21). По известной формуле теории дифракции диаметр отверстия $D_m \cong 2\sqrt{m\lambda \frac{ab}{a+b}}$, где m – число открытых зон Френеля, a – расстояние между линзой и кюветой, b – расстояние между кюветой и экраном. Гауссов лазерный луч с измеренным диаметром на входе в кювету $D_0 = 0,6$ мм (ширина на уровне полувысоты интенсивности) по расчетам создает апертуры при расстоянии от линзы до кюветы $a = 2,2$ см, от кюветы до экрана $b = 19,5$ см:

- 1) для дифракционной картины с максимумом в центре m – нечетное, при $m = 1$
 $D_{\max} \approx 0,2$ мм.

2) для дифракционной картины с минимум в центре m - четное, при $m = 2$
 $D_{\min} \approx 0,3 \text{ мм}$.

Оба значения оцененных диаметров образуемого канала прозрачности $D_m < D_0$. Таким образом, возникновение дифракционных картин связано с образованием канала прозрачности и сопровождается обдиранием луча лазера.

2.4.3. Самодифракция Фраунгофера ультракоротких лазерных импульсов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

При фокусировке в кювете с квантовыми точками CdSe/ZnS излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера линзами с различными фокусными расстояниями обнаружено, что профиль интенсивности прошедшего света меняется. Поперечное сечение профиля интенсивности излучения на выходе из кюветы в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS КТ0 изменяется при слабой фокусировке светового пучка длиннофокусной линзой $F = 100 \text{ мм}$: при всех комбинациях нейтральных светофильтров и расстояний до кюветы с квантовыми точками а (то есть при различных уровнях интенсивности накачки) всегда наблюдается дифракционная картина с максимумом в центре (рис. 2.22а). На ней в центре пучка проявляется яркий максимум, где сосредоточена основная часть энергии, окруженный слабым по интенсивности кольцом (рис. 2.22б), то есть присутствуют небольшие побочные максимумы порядка нескольких процентов интенсивности от максимальной интенсивности в центре. Однако такой профиль выходной интенсивности характерен для дифракции параллельного пучка на круглом отверстии - дифракции Фраунгофера.

Полученные дифракционные картины фраунгоферовского типа можно объяснить следующим образом. Напомню, что лазерный пучок, падающий на линзу, обладает малой расходимостью, так что ей невозможно объяснить компенсацию слабой фокусировки 100 мм линзой и образование параллельного пучка, падающего на раствор квантовых точек (рис. 2.23). Однако, как говорилось выше, в нелинейных средах возможно проявление других эффектов самовоздействия мощных световых импульсов: самофокусировки или самодефокусировки [28, 126], которые имеют волновую природу [127, 128].

Для показателя преломления сред в интенсивных полях справедлив закон

$$n = n_0 + n_2 E^2, \quad (2.6)$$

где n_0 – линейный показатель преломления (внешнее поле $E = 0$), n_2 – нелинейный показатель преломления (в поле). То есть помимо квадратичной керровской зависимости показателя

преломления от напряженности поля, существует зависимость от знака коэффициента n_2 : может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение n .

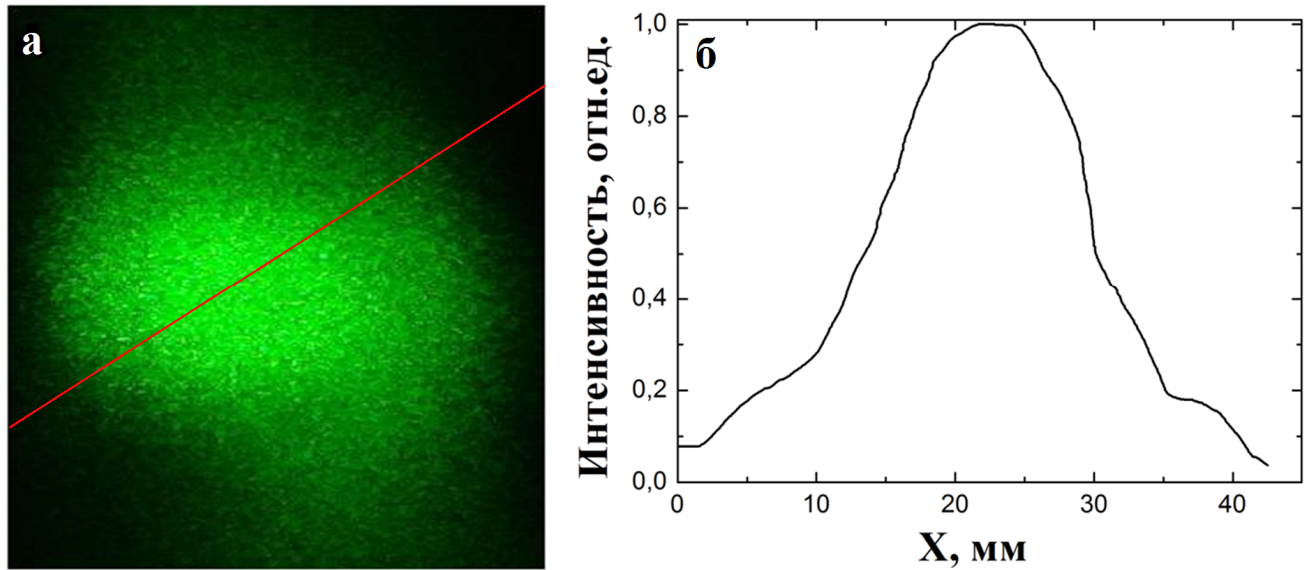


Рис. 2.22. Профиль (а) и распределение (б) интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления в поперечном сечении на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в случае фокусировки падающего лазерного излучения 100 мм линзой.

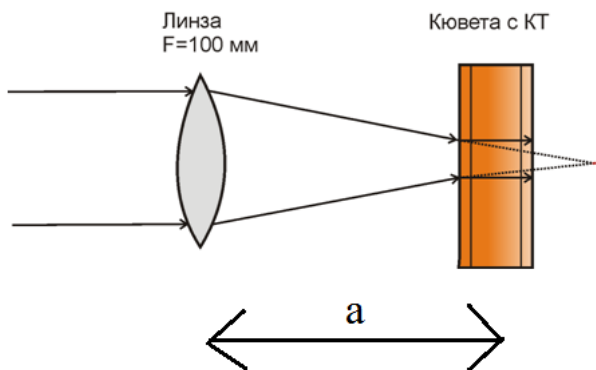


Рис. 2.23. Схема фокусировки лазерного излучения 100 мм линзой в кювету с квантовыми точками.

Как рассматривалось выше (рис. 2.17), используемый в работе лазерный луч в свою очередь имеет распределение напряженности по сечению близкое к гауссову $E \sim \exp\left(-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)$, следовательно при росте напряженности поля показатель преломления в центре пучка становится больше чем на краях. Так как при различии коэффициентов преломления происходит отклонение света в область с большим показателем преломления, то в пространстве вещества образуется подобие самонаведенной линзы, которая отклоняет лучи к оси пучка. Вследствие зависимости показателя преломления n от знака n_2 (2.6) может образовываться наведенная как собирающая (при положительном n_2) так и рассеивающая линзы (при

отрицательном n_2). При образовании рассеивающей линзы происходит, наоборот, самодефокусировка пучка. Если рассматривать изначально параллельно направленные лучи, то первый процесс (самофокусировка) может подавлять даже свойственную им дифракционную расходимость. В случае же двухуровневой модели насыщения поглощения основного экситонного перехода квантовых точек CdSe/ZnS, описанной в п. 1.2.1, показатель преломления n может быть описан в терминах параметра насыщения $S = I/I_s$, пропорционального интенсивности света $I \sim E^2$ [28, 129]:

$$n = 1 + \frac{c\alpha_0}{v} \frac{-\delta}{1+S+\delta^2}, \quad (2.7)$$

где α_0 – коэффициент линейного поглощения среды, $\delta = (v - v_{21})/\gamma_{21}$ – расстройка частоты возбуждающего импульса v от резонансного перехода v_{21} , c – скорость света, при этом коэффициенты α_0 , v_{21} , γ_{21} не зависят от напряженности поля, а определяются только свойствами вещества (в данном случае коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS).

Иными словами, насыщение двухуровневой системы приводит не только к уменьшению коэффициента поглощения. Соответствующим образом, согласно соотношению Кронинга-Пенни, изменится и значение коэффициента преломления. Частотная зависимость $n(\delta)$ при различных значениях параметра насыщения $S = I/I_s$ (2.7) показана на рис. 2.24. Показатель преломления несимметричен относительно расстройки частоты возбуждения от резонанса δ . При положительных расстройках частот лазерного излучения от резонанса δ коэффициент преломления n растёт с ростом интенсивности возбуждения, то есть $\Delta n > 0$. При отрицательных расстройках частот δ коэффициент преломления n уменьшается с ростом интенсивности возбуждения, то есть $\Delta n < 0$. Если же частотная расстройка отсутствует $\delta = 0$, то несмотря на изменение коэффициента поглощения, коэффициент преломления n будет постоянен.

Для пучка лазера с гауссовым распределением параметр насыщения зависит от радиальной координаты r как $S \sim I \sim E^2 \sim \exp\left(-\left(\frac{2r}{r_0}\right)^2\right)$, а, следовательно, от r зависит коэффициент преломления n , то есть показатель преломления будет различным для центра и периферии лазерного луча. Значит, при $\delta \neq 0$ будет проявляться наведенная линза. Рассеивающая линза будет образовываться при отрицательных расстройках δ , так как коэффициент преломления в центре пучка окажется меньше, чем на его периферии, поэтому лучи будут отклоняться от оси пучка. При положительных расстройках δ коэффициент преломления в центре будет больше, поэтому лучи собираются к оси пучка, то есть происходит образование собирающей линзы. Таким образом, оптическая сила линзы сильно меняется при перестройке частот вблизи резонанса, а в сильных электрических полях резонансный вклад в показатель преломления стремится не к бесконечности, как при керровской самофокусировке, а

к нулю, что делает процесс хорошо управляемым [28].

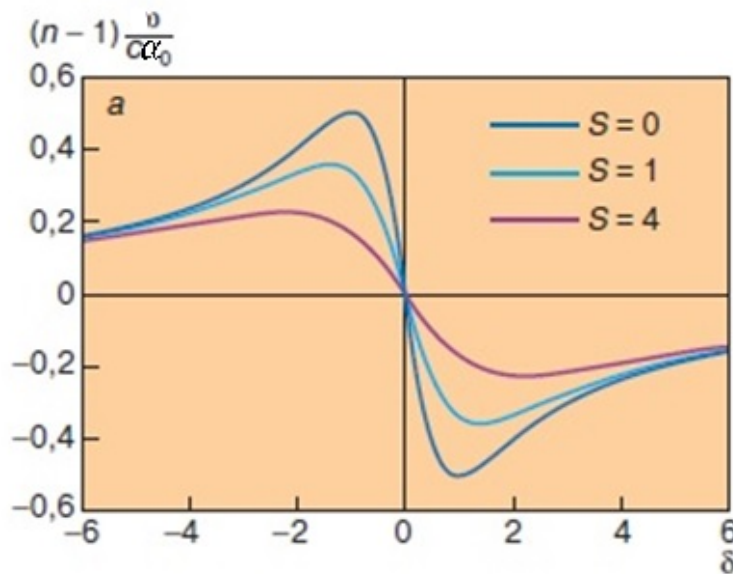


Рис. 2.24. Зависимость показателя преломления от расстройки возбуждающей частоты от резонансной при различных показателях насыщения S : в случае слабОВОЗБУЖДЕННОЙ СИСТЕМЫ ($S = 0$) и в случае средне- и высокоинтенсивной лазерной накачки ($S = 1$ и $S = 4$, соответственно) [129].

Из спектра пропускания КТ0 (рис. 2.5) видно, что излучение лазера с длиной волны 532 нм находится практически в резонансе с основным экситонным переходом для используемых КТ0, поэтому для квантовых точек средних размеров в коллоидном растворе расстройку частот можно считать незначительной $\delta \approx 0$. Однако, из того же спектра видно, что используемые квантовые точки имеют значительную дисперсию размеров в коллоидном растворе. Так как спектр пропускания квантовых точек CdSe/ZnS несимметричен с преобладанием меньших длин волн, то распределение по размерам асимметрично с преобладанием квантовых точек меньшего размера [130, 131]. Для этих квантовых точек красный сдвиг длины волны возбуждающего излучения от резонанса, то есть отрицательная расстройка частот $\delta < 0$, при насыщении поглощения может сопровождаться эффектом самодефокусировки (рис. 2.24). Поэтому слабосфокусированный лазерный пучок (то есть пучок, сфокусированный линзой с $F = 100$ мм) под действием эффекта самодефокусировки компенсирует свою сходямость. Таким образом, формирование параллельного пучка в исследуемых образцах может быть объяснено компенсацией слабой фокусировки луча его самодефокусировкой, тем самым образованием плоского волнового фронта излучения, падающего на наведенную в кювете с квантовыми точками CdSe/ZnS диафрагму. Именно этот случай соответствует самодифракции типа Фраунгофера.

Глава III. Нелинейное поглощение коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении мощными пикосекундными лазерными импульсами

В данной главе работы исследуются процессы, связанные с нелинейным поглощением коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS в случае резонансного двухфотонного возбуждения мощными ультракороткими (пикосекундными) лазерными импульсами основных разрешенных дискретных электронно-дырочных (экситонных) переходов.

Два метода исследования нелинейного поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS, с использованием измеряемых треков фотолюминесценции (зависимости интенсивности люминесценции от расстояния), и нелинейного пропускания в случае двухфотонного резонансного возбуждения основного экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и разрешенного только для двухфотонного процесса поглощения перехода $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$, использовались для определения значения коэффициента двухфотонного поглощения и выявления влияния сопутствующих ему процессов.

§3.1. Используемые образцы коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

3.1.1. Схема энергетических уровней и двухфотонных оптических переходов в квантовых точках CdSe/ZnS и правила отбора

Эксперименты по нелинейному двухфотонному поглощению ультракоротких импульсов света проводились с коллоидными растворами сферических квантовых точек CdSe с пассивирующей оболочкой из монослоя ZnS, описанными в п. 2.1.1. Рассмотрим энергетическую структуру основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe применительно к двухфотонному возбуждению. Если энергии двух фотонов возбуждающего излучения достаточно для возбуждения основного экситонного перехода, то такой процесс может происходить через виртуальный уровень V , как описано в п. 1.3. Два когерентных фотона могут объединяться для возбуждения электрона до энергии, равной удвоенной энергии одного фотона. Тогда когерентное излучение с энергией $\hbar\omega < E_g$, для которого полупроводник был бы прозрачным, будет поглощаться. В этом случае возбуждение электрона можно рассматривать как переход через виртуальное состояние, расположенное выше энергии начального состояния на величину $\hbar\omega$. Процесс включает в себя две стадии. Вначале один

фотон вызывает переход электрона на промежуточный уровень V (пунктир на рис. 3.1), энергия при этом не сохраняется. В результате этого перехода возникает виртуальное возбужденное состояние, которое обладает малым временем жизни, поскольку оно разрешено лишь в силу принципа неопределенности Гейзенберга. Затем второй фотон индуцирует переход из этого возбужденного состояния в конечное состояние, при условии, что в целом энергия в процессе сохраняется (красные стрелки на рис. 3.1). В отсутствие же второго возбуждающего фотона на отдельно взятой квантовой точке, электрон, переведенный в виртуальное состояние, вернется в свое первоначальное состояние.

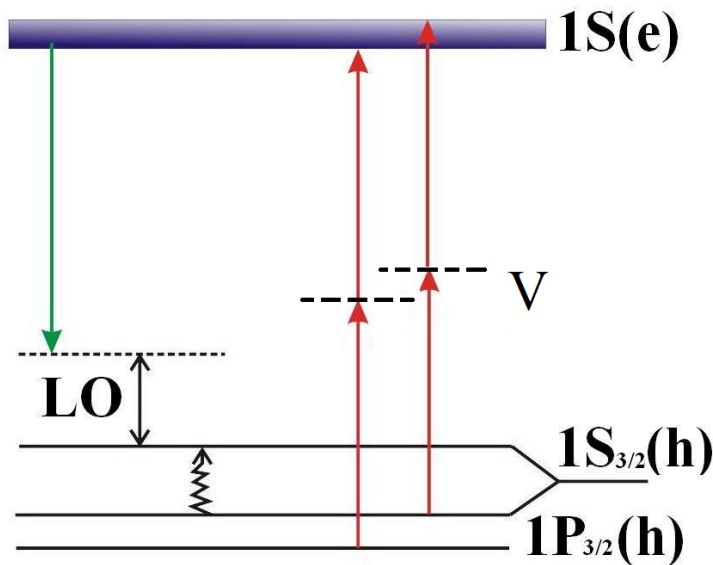


Рис. 3.1. Схема положения нижнего электронного $1S(e)$ и верхних дырочных $1S_{3/2}(h)$ и $1P_{3/2}(h)$ энергетических уровней с учетом тонкой структуры уровня $1S_{3/2}(h)$ в квантовых точках CdSe и схема соответствующих электронно-дырочных переходов в случае двухфотонного возбуждения. Зеленой стрелкой показан фотон фотолюминесценции, красными стрелками показаны фотоны возбуждающего излучения. LO – оптический фонон. V - виртуальный уровень.

В отличие от описанного в п. 2.1.2 для двухфотонного поглощения в квантовых точках CdSe помимо основного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ разрешенным является также переход $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$, который близок к нему по энергии [104]. Дело в том, что в общем случае разрешенными являются оптические переходы с начального на конечный энергетический уровни с одинаковыми n и L (L - это орбитальный момент волновой функции, а n - квантовое число состояния), а так же вследствие описанного в п. 2.1.2 расщепления в валентной зоне с $\Delta n = 1$ и $\Delta L = 2$ [132, 133]. Тут имеет смысл рассмотреть только ближайший к основному по энергии экситонный переход $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$, так как для возбуждения далеко лежащих

экситонных переходов энергии двух фотонов возбуждающего $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера все равно будет недостаточно. Для него $\Delta L = 1$, то есть он запрещен в однофотонном поглощении. Поэтому в Главе II он и не рассматривался. Однако, как уже говорилось выше, двухфотонный переход $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ возможен в два этапа через виртуальный уровень: сначала переход $1P_{3/2}(h) \rightarrow V$, а затем $V \rightarrow 1S(e)$, для которых по отдельности условие $\Delta L = 1$ не выполняется. Таким образом, двухфотонные оптические переходы могут быть разрешены в тех случаях, когда соответствующий однофотонный переход запрещен [133]. Такие переходы обозначены на рис. 3.1 красными стрелками. Важно подчеркнуть, что переходы с двух разных дырочных уровней на один и тот же электронный являются возможными благодаря однородному уширению уровней, что схематически показано на уровне $1S(e)$. И естественно надо сказать, что все двухфотонные переходы $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ возможны только тогда, когда разрешены виртуальные переходы $1S_{3/2}(h) \rightarrow V$, $V \rightarrow 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) \rightarrow V$, $V \rightarrow 1S(e)$ соответственно. Возбуждение обоих оптических переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ может осуществляться в используемых коллоидных растворах квантовых точек из-за дисперсии их размеров.

Дальнейшая фотолюминесценция (обозначена зеленой стрелкой на рис. 3.1) может происходить только с излучением фотона меньшей энергии, как было подробно описано в п. 2.1.2. Это обусловлено стоксовым сдвигом максимума спектра люминесценции относительно минимума пропускания, возникающим в квантовых точках CdSe из-за наличия кристаллического поля в гексагональной решетке, слабого отклонения от сферической формы, а также электронно-дырочного обменного взаимодействия [101-103]. Таким образом, происходящая с помощью LO-фононов люминесценция при двухфотонном резонансного возбуждения экситонов в квантовых точках CdSe/ZnS (оптических переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$, причем последний разрешен правилами отбора только для двух-фотонного процесса), сдвинута относительно поглощения в длинноволновую область.

3.1.2. Характеристики исследуемых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

Для достижения резонансного двухфотонного возбуждения экситонных оптических переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ по измеренным спектрам пропускания (рис. 2.6) при однофотонном возбуждении [110] осуществлялся подбор квантовых точек подходящего размера, методом, описанным в п. 2.1.4. В экспериментах, описанных в данной главе, использовались коллоидные растворы квантовых точек с концентрацией $n \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В экспериментах по исследованию нелинейного поглощения (п. 3.2) использовались коллоидные квантовые точки КТ0 CdSe/ZnS, рассмотренные в п. 2.1.4 (рис. 2.5). При измерениях треков фотолюминесценции (п. 3.3) использовались квантовые точки КТ3. Их спектры пропускания и фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении представлены на рис. 3.2. Из спектра пропускания видно, что основной экситонный переход $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ в исследуемых квантовых точках происходит на длине волны $\lambda = 539$ нм. Зная длину волны основной частоты лазера ($\lambda = 1064$ нм), можно сделать вывод, что энергии двух фотонов лазера достаточно для двухфотонного возбуждения квантовых точек. Из спектра фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 видно, что в квантовых точках идет эффективное двухфотонное поглощение при возбуждении образца почти резонансным образом на основной частоте пикосекундного Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda_{2\omega} = 532$ нм). При этом наблюдается стоксов сдвиг в спектре фотолюминесценции по отношению к спектру пропускания, как было описано выше.

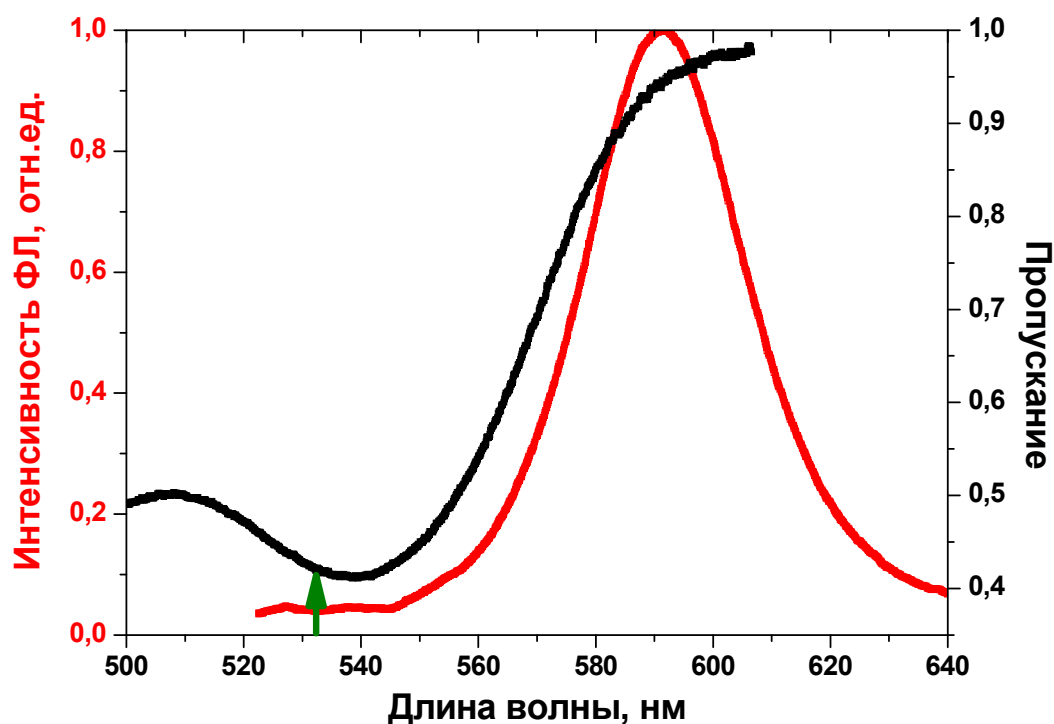


Рис. 3.2. Спектры пропускания и фотолюминесценции (при резонансном двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода) коллоидных квантовых точек КТ3 CdSe/ZnS. Энергия двух фотонов возбуждения основной гармоники Nd³⁺:YAG-лазера указана зеленой стрелкой.

§3.2. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонных переходов

3.2.1. Изменение интенсивности излучения при прохождении через двухфотонно поглощающую среду

В данном параграфе описывается первый метод измерения коэффициента двухфотонного поглощения при двухфотонном возбуждении полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS. Эта методика является одной из наиболее часто применяемых и заключается в измерении энергии коротких лазерных импульсов на входе и выходе из исследуемого образца. Метод состоит в измерении зависимости отношения интенсивности лазерного импульса, прошедшего через образец S к интенсивности входного импульса S_0 от интенсивности входного импульса S_0 . Переход от отношения энергий к отношению интенсивностей строится в предположении постоянства длительности импульса, о которой будет сказано отдельно ниже. Измеренная зависимость позволяет экспериментально определять значения коэффициента двухфотонного поглощения кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS.

Итак, двухфотонное поглощение в квантовых точках изменяется с ростом интенсивности возбуждающих импульсов. Как описано в п. 3.1.3, изменение интенсивности мощного лазерного излучения при нелинейном двухфотонном поглощении описывается следующим уравнением [27, 84] с явной нелинейной зависимостью прошедшей интенсивности излучения от падающей:

$$dS / dz = -\alpha S - \beta_{\Sigma} S^2, \quad (3.1)$$

здесь α и β_{Σ} - коэффициенты соответственно линейного и нелинейного поглощения света. Коэффициент α характеризует линейное однофотонное поглощение в среде, а коэффициент нелинейного поглощения β_{Σ} является результирующим по нескольким сопутствующим процессам. Он может быть представлен в виде их суммы $\beta_{\Sigma} \equiv \beta + \beta_c + \beta_{2\omega}$, где β - доминирующее слагаемое, коэффициент двухфотонного поглощения, β_c - определяет линейное поглощение двухфотонно возбужденных свободных носителей, $\beta_{2\omega}$ - обусловлен линейным поглощением возбужденных в квантовых точках фотонов второй гармоники лазерного излучения [84].

Рассмотрим решение уравнения (3.1). Его можно представить в виде линейной зависимости S_0 / S от интенсивности входного импульса S_0 :

$$\frac{S_0}{S} = \frac{e^{\alpha z}}{(1-R)^2} + \frac{\beta_{\Sigma}(e^{\alpha z} - 1)}{\alpha(1-R)} S_0 \equiv A + B\beta_{\Sigma}S_0, \quad (3.2)$$

где $A = \frac{e^{\alpha z}}{(1-R)^2}$, $B = \frac{(e^{\alpha z} - 1)}{\alpha(1-R)}$.

Таким образом, измеряемый наклон прямой (3.2) позволяет определить β_{Σ} .

Явное же решение уравнения (3.2) для значения прошедшей интенсивности S от падающей S_0 примет вид:

$$S(z) = \frac{S_0 e^{-\alpha z} \cdot (1-R)^2}{1 + \frac{\beta_{\Sigma} S_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha z}) \cdot (1+R)}, \quad (3.3)$$

где z - толщина поглощающего образца (ширина кварцевой кюветы с коллоидным раствором квантовых точек) и R - ее коэффициент отражения.

В случае резонансного двухфотонного возбуждения экситонных переходов в квантовых точках CdSe/ZnS линейное поглощение на частоте возбуждения в образце пренебрежимо мало, так как энергия одного фотона накачки соответствует области прозрачности квантовых точек. Если линейное поглощение мало, то $\alpha z \ll 1$ (вещество прозрачное в обычном смысле) и коэффициенты в выражении (3.2) и выражение для зависимости прошедшей интенсивности S от падающей S_0 (3.3) приобретают вид:

$$\frac{S_0}{S} = A + B\beta_{\Sigma}S_0, \quad (3.4)$$

где $A = \frac{1}{(1-R)^2}$, и $B = \frac{z}{1-R}$.

$$S(z) = \frac{S_0 \cdot (1-R)^2}{1 + \beta_{\Sigma} z S_0 \cdot (1+R)}. \quad (3.5)$$

Из этого выражения непосредственно следует, что интенсивность прошедшего сквозь образец излучения не будет зависеть от интенсивности падающего излучения при условии $\beta_{\Sigma} z S_0 \gg 1$. Такое явление называется эффектом ограничения [130] и уровень ограничения

определяется выражением:

$$S_{\max} = \frac{1-R}{\beta_{\Sigma} z}. \quad (3.6)$$

Можно также показать, что коэффициент нелинейного поглощения света β_{Σ} прямо пропорционален мнимой части кубической восприимчивости [132, 134, 135]. Оптические восприимчивости третьего порядка были проанализированы теоретически [135] и оценивались для кристаллов различных размеров [134], начиная от режима слабого квантования, где будет изменено только движение центра масс пары электрон-дырка, вплоть до очень малых квантовых точек, где индивидуальное движение электронов и дырок ограничено. В последнем случае было получено выражение для мнимой части кубической восприимчивости [132]:

$$\beta_{\Sigma} = \frac{32\pi^2 \omega}{c^2 n_0^2} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (3.7)$$

3.2.2. Экспериментальная установка для измерения нелинейного поглощения коллоидных квантовых точек при резонансном двухфотонном возбуждении

Для резонансного двухфотонного возбуждения электронно-дырочных (экситонных) переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ в квантовых точках CdSe/ZnS использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 3.3.

После удаления несинхронизованного фона насыщающимся поглотителем излучение $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера работающего в режиме пассивной синхронизации мод (подробное описание лазера дано в п. 4.3.2) представляют собой 30-35-пикосекундные импульсы цуга 25-30 импульсов (рис. 4.10) с аксиальным периодом 7 нс и длиной волны 1064 нм. Излучение дважды проходило через усилитель, и светоделительной пластиной на линию оптической задержки отводился опорный сигнал. Энергия излучения изменялась набором нейтральных светофильтров и фиксировалась измерителем энергии OPHIR. Накачка различной интенсивности фокусировалась линзой на образец - кювету толщиной 1 мм с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS. Опорное излучение и излучение, прошедшее через раствор квантовых точек, с помощью линии задержки одновременно попадали на фотоэлемент коаксиальный ФК-19 и регистрировались на скоростном осциллографе С7-19 с временным разрешением менее 1 нс. Применение 3 нс оптической задержки между входным и выходным импульсами позволило сравнить энергии соответствующих входных и выходных импульсов. С учетом неизменности длительности импульса в первой половине цугов из отношения цугов

импульсов накачки и прошедших через раствор квантовых точек получалась зависимость пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от интенсивности двухфотонной накачки.

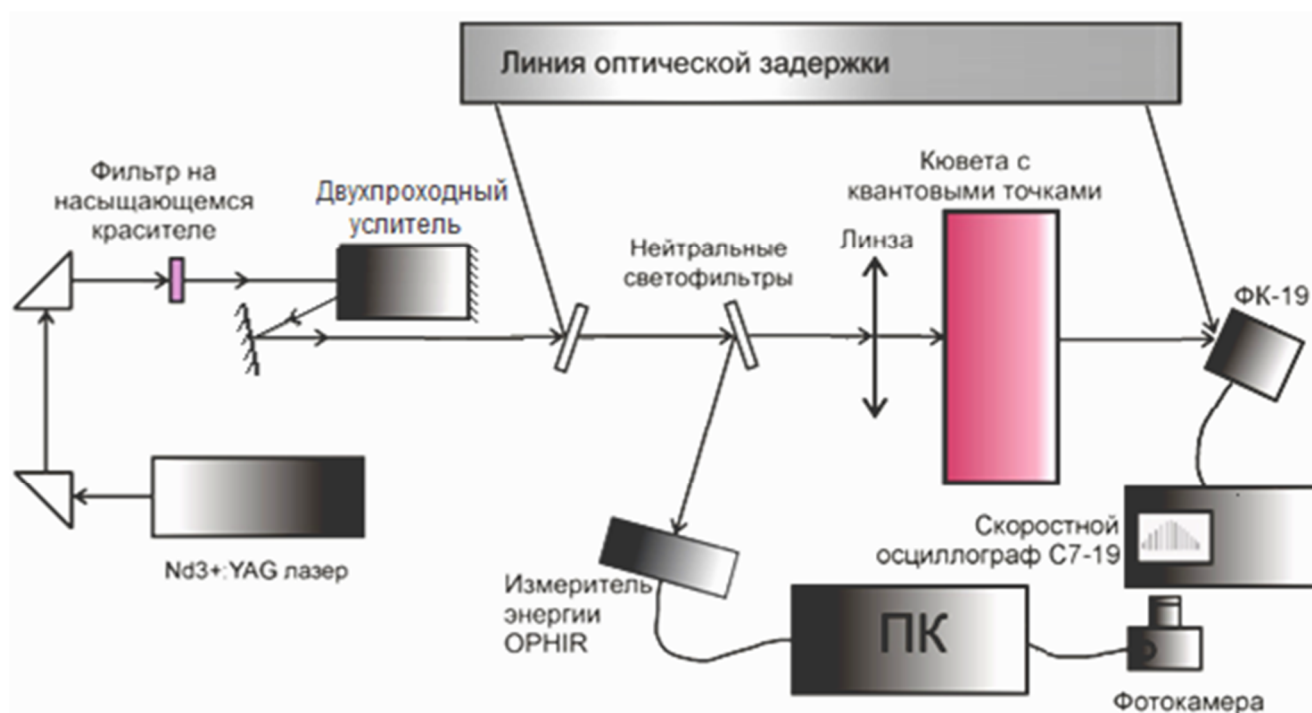


Рис. 3.3. Схема экспериментальной установки для измерения нелинейного пропускания коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях двухфотонного возбуждения.

3.2.3. Нелинейное поглощение коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в случае резонансного двухфотонного возбуждения экситонных переходов

Для измерения нелинейного поглощения в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонных переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$ использовалась схема, описанная выше. Нелинейное пропускание при двухфотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидном растворе квантовых точек КТ0 CdSe/ZnS с концентрацией $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ измерялось путем сравнения интенсивности отдельных ультракоротких импульсов цуга Nd³⁺:YAG-лазера на входе и выходе из 1-мм кюветы.

Зависимость отношения интенсивности падающих импульсов к интенсивности прошедших кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS S_0/S от интенсивности падающих импульсов двухфотонного возбуждения S_0 (интенсивностей

импульсов с неизменной длительностью) и результат расчета этой зависимости по формуле (3.4) представлены на рис. 3.4.

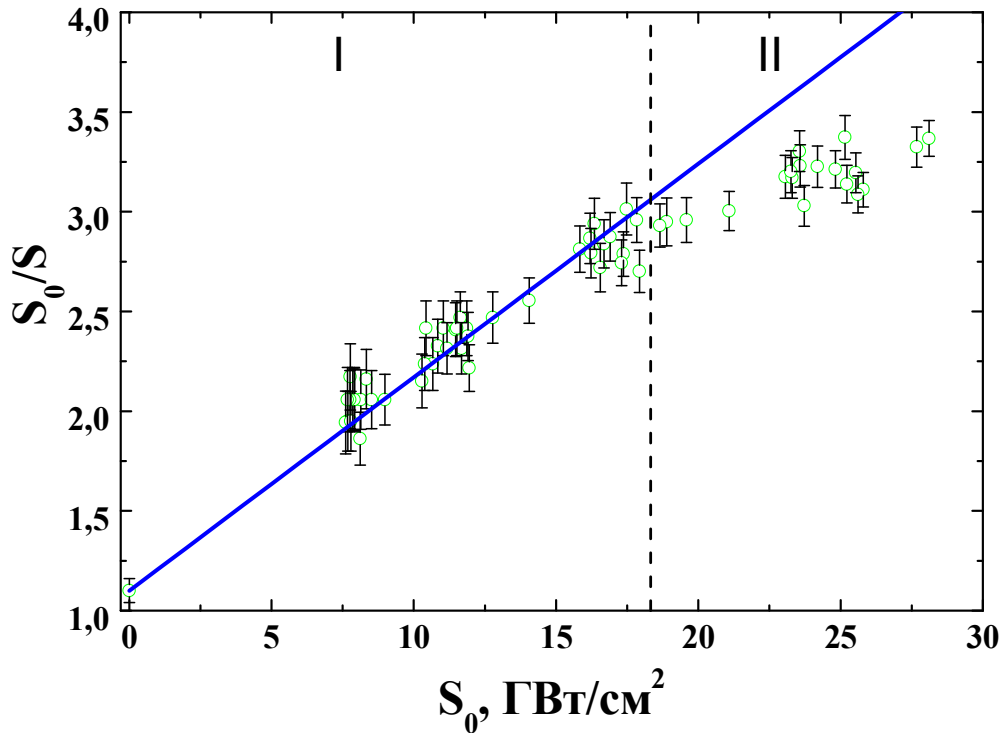


Рис. 3.4. Зависимость отношения падающей к прошедшей интенсивности от интенсивности импульсов накачки при двухфотонном возбуждении 1-мм кюветы с коллоидным раствором квантовых точек KT0 CdSe/ZnS (концентрация 10^{18} см^{-3}).

При умеренных интенсивностях накачки $S_0 < 18 \text{ ГВт/см}^2$ (часть I, отделенная вертикальной пунктирной линией на рис. 3.4) эта зависимость является линейной и таким образом может быть аппроксимирована прямой (3.4). Проведенные оценки показывают, что при этих интенсивностях в отдельной квантовой точке возбуждается не более одной электронно-дырочной пары. То есть доминирующим процессом можно считать процесс двухфотонного поглощения света квантовыми точками.

Определение наклона прямой для части I рис. 3.4 позволяет получить значение β_Σ . Есть основания полагать, что можно пренебречь вкладами линейного поглощения на двухфотонно возбужденных носителях β_c и линейного поглощения второй гармоники лазерного излучения $\beta_{2\omega}$ в суммарное значение коэффициента β_Σ . Линейное поглощение на возбужденных носителях становится существенным лишь при значительно более высоких интенсивностях входного лазерного излучения [136]. В свете последних открытий генерации второй гармоники в нанокристаллах CdS в силикатном стекле [23] и нанокристаллах CdSe в

толуоле [137, 138] были проведены эксперименты по обнаружению процесса генерации второй гармоники в используемых квантовых точках CdSe/ZnS. Однако, как видно на спектре фотолюминесценции (рис. 3.2), характерного пика на половинной длине волны лазерной накачки 532 нм не наблюдается. Так как длина волны второй гармоники лазерного излучения 532 нм соответствует однофотонному резонансному возбуждению основного экситонного перехода используемых квантовых точек, то для учета возможного перепоглощения второй гармоники в коллоидном растворе квантовых точек проводились эксперименты по ее обнаружению в геометрии на отражение. Однако в ходе таких экспериментов обнаружить генерацию второй гармоники лазерного излучения при данных условиях так и не удалось. Для сравнения в той же геометрии был проведен дополнительный эксперимент с объемным CdSe, в этом случае наблюдалась как фотолюминесценция, так и генерация второй гармоники. Кроме того, следует отметить, что даже для объемных полупроводников $\beta_{2\omega} \ll \beta$ [84]. Можно заключить, что в используемых коллоидных растворах квантовых точек генерация второй гармоники незначительна. Таким образом, можно судить том, что вкладом β_c и $\beta_{2\omega}$ в β_Σ можно пренебречь и считать $\beta_\Sigma \cong \beta$.

Для определения коэффициента двухфотонного поглощения β были определены коэффициент A и B из линейной зависимости (3.4) и наклон линейной зависимости $\frac{S_0}{S}$ от интенсивности накачки S_0 при умеренных уровнях возбуждения $S_0 < 18 \text{ ГВт/см}^2$ (часть I на рис. 3.4). Сначала было найдено безразмерное значение коэффициента $A = \frac{1}{(1-R)^2} \cong 1,10 \pm 0,05$. Входящий в это выражение коэффициент отражения на границе воздух-кювета с квантовыми точками при нормальном падении света составляет 4%. Учитывалось, что показатель преломления раствора квантовых точек в основном определяется показателем преломления растворителя гексана. Последний, в свою очередь, примерно равен показателю преломлению стекла $n = 1,5$. При толщине кюветы с коллоидным раствором квантовых точек $z = 1 \text{ мм}$ было получено $B = \frac{z}{1-R} \cong 0,1 \pm 0,01 \text{ см}$. Из аппроксимации линейной зависимости $\frac{S_0}{S}$ от S_0 в части I рис. 3.4 с учетом фиксированного значения параметра A был получен наклон линейной прямой $B \cdot \beta \cong 0,1 \pm 0,02 \frac{\text{см}^2}{\text{ГВт}}$. Таким образом,

рассчитанный коэффициент двухфотонного поглощения коллоидных квантовых точек КТО CdSe/ZnS (концентрацией 10^{18} см^{-3}) составил $\beta \cong \beta_{\Sigma} = (1,0 \pm 0,2) \text{ см/ГВт}$, полученные значения согласуются с литературными данными [64, 79, 130, 136]. Мнимая часть нелинейной восприимчивости третьего порядка была получена по формуле (3.7) равной $\text{Im}\chi^{(3)} \equiv \beta c^2 n^2 / (32\pi^2 \omega) \cong 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ эрг}^{-1}$.

3.2.4. Особенности нелинейного двухфотонного поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения

Отклонение экспериментальной зависимости S_0/S от S_0 от линейной при $S_0 > 18 \text{ ГВт/см}^2$ (часть II, отделенная вертикальной пунктирной линией на рис. 3.4), то есть нелинейное увеличение пропускания при возбуждении более одной электронно-дырочной пары на отдельную квантовую точку, может быть связано, по меньшей мере, с тремя сосуществующими процессами.

1. Основным процессом предполагается насыщение дискретных экситонных переходов за счет эффекта заполнения состояний квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении мощными лазерными пикосекундными импульсами (рис. 3.1). Насытившаяся двухуровневая система теряет способность поглощать прежним образом, что приводит к увеличению пропускания. Стоит отметить, что такой процесс будет происходить только при высоких уровнях возбуждения (и происходит по результатам экспериментальных данных при $S_0 > 18 \text{ ГВт/см}^2$), так как процесс двухфотонного поглощения света квантовыми точками является многочастичным.

2. Низкочастотный (красный) сдвиг спектра поглощения (то есть смещение экситонного перехода), обусловленный зарядово-наведенным Штарк-эффектом [53] в коллоидных квантовых точках КТО, также может вызывать уменьшение поглощения [118]. Постоянное электрическое поле, возникающее при захвате носителей (электронов или дырок) поверхностными изоэнергетическими состояниями в коллоидных квантовых точках [19], приводит к разделению зарядов в квантовых точках. Для использованных в эксперимента квантовых точек КТО длинноволновый сдвиг спектра пропускания может приводить (рис. 2.5) только к увеличению пропускания, то есть просветлению.

3. Кроме того, уменьшение поглощения может быть вызвано тепловым красным смещением спектра при высоких уровнях возбуждения, происходящим вследствие нагрева

наноструктур. Для определения зависимости положения основного экситонного перехода от температуры были измерены спектры пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в гексане при различной температуре в диапазоне от 23 до 50 °C с шагом в 1° [119, 120]. Положение основного экситонного перехода определялось из минимумов спектров пропускания, которые соответствуют энергии низшего экситонного перехода $1S_{3/2}^h \rightarrow 1S_e$. Показано, что положение минимума спектра пропускания при различных температурах смещается с ростом температуры в длинноволновую, то есть менее энергетичную область, и при этом изменение температуры на 27° приводит к сдвигу основного экситонного уровня на 10 мэВ. Таким образом, измеренный красный тепловой сдвиг спектра экситонного поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS составляет около 0,5-1 Å на 1°.

Оцененный возможный нагрев образца квантовых точек CdSe/ZnS при используемых энергиях возбуждающих пикосекундных импульсов второй гармоники лазера может составлять ~ 10°, поэтому красный тепловой сдвиг может составлять порядка 5 мэВ [120]. Эквивалентный сдвиг спектра поглощения менее нанометра мал и значительно перекрывается широким неоднородным уширением за счет дисперсии в образце квантовых точек по размерам. Таким образом, этот инертный эффект, вероятно, не доминирующий, что позволяет исключить его как несущественный. Последнее подтверждается тем, что с уменьшением интенсивности возбуждающих импульсов цуга с аксиальным периодом 7 нс (для второй части цуга импульсов) пропускание быстро восстанавливалось. Поэтому тепловым смещением, по-видимому, можно пренебречь.

§3.3 Треки фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении экситонных переходов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

3.3.1. Изменение интенсивности фотолюминесценции с расстоянием

Вторым удобным методом для исследования двухфотонного поглощения экситонов в полупроводниковых квантовых точках был предложен метод измерения треков фотолюминесценции (зависимости интенсивности люминесценции от продольной координаты, то есть пройденного светом пути z). Этот метод был использован, например, для исследования эффекта самоиндуцированной прозрачности в случае двухфотонного возбуждения объемных полупроводников [139] и определения длительности ультракоротких импульсов корреляционным методом [140]. В последнем случае были измерены треки люминесценции встречных лазерных импульсов в растворе двухфотонно поглощающего красителя.

Интенсивность лазерного импульса при двухфотонном поглощении от продольной координаты зависит, как было показано в п. 3.2.1 (3.5). Эту зависимость нужно уточнить для случая данного параграфа работы, учитывая, что треки фотолюминесценции исследуются в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS без пересечения границ раздела сред:

$$S(Z) = \frac{S_0}{1 + \beta Z S_0}. \quad (3.8)$$

С помощью этой формулы необходимо построить график зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS от продольной координаты $I(Z)$. Однако формула (3.8) описывает интенсивность прошедшего лазерного импульса, но интерес представляет энергия не прошедшего, а поглощенного лазерного импульса, так как фотолюминесценция квантовых точек пропорциональна именно поглощенной энергии импульса лазера. При умеренных интенсивностях возбуждения, когда в одной квантовой точке возбуждаются менее одной электронно-дырочной пары (менее одного экситона) и процессами заполнения состояний, безызлучательной Оже-рекомбинацией [34, 37] и штарковским сдвигом экситонного перехода в наведенном электрическом поле можно пренебречь, интенсивность люминесценции $I(Z)$ пропорциональна числу поглощенных фотонов (то есть поглощенной энергии) в слое Z :

$$I(Z) \sim \tau [S_0 - S(Z)], \quad (3.9)$$

где τ - длительность лазерного импульса.

С учетом вышесказанного использование формул (3.8) и (3.9) дает, что в слое Z

поглотится величина, пропорциональная следующему выражению:

$$I(Z) \sim \tau [S_0 - S(Z)] = \tau S_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \beta Z S_0}\right) = \frac{\tau \beta Z S_0^2}{1 + \beta Z S_0}. \quad (3.10)$$

В данной работе трек фотолюминесценции представляет собой попиксельное распределение интенсивности фотолюминесценции, то есть в каждой точке графика интенсивность фотолюминесценции определена поглощением излучения на размере конкретного пикселя. При этом в каждом пикселе следует брать разность интенсивности фотолюминесценции, соответствующую текущему пикселю, с вычетом фотолюминесценции всех предыдущих пикселей. Таким образом, необходимо разбиение графика зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты на количество элементарных интервалов ΔZ , равное количеству пикселей. Соответственно, для каждого такого интервала ΔZ выражения для зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек от координаты будет иметь вид:

$$\begin{aligned} I(Z) &= \tau [S(Z) - S(Z + \Delta Z)] = \frac{\tau \beta Z S_0^2}{1 + \beta Z S_0} - \frac{\tau \beta (Z + \Delta Z) S_0^2}{1 + \beta (Z + \Delta Z) S_0} = \\ &= \frac{\tau \beta \Delta Z S_0^2}{1 + \beta (2Z + \Delta Z) S_0 + \beta^2 Z (Z + \Delta Z) S_0^2}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

В случае, когда шаг по продольной координате берется очень малым, то есть $\Delta Z \rightarrow 0$, выражение для интенсивности люминесценции $I(z)$ может быть записано в виде:

$$I(z) \approx \tau \frac{\beta \Delta Z S_0^2}{1 + 2\beta z S_0 + (\beta z S_0)^2}. \quad (3.12)$$

Измеренная зависимость интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты $I(z)$ или отношение интенсивности фотолюминесценции на расстоянии z_2 к интенсивности на расстоянии z_1

$$\frac{I(Z_2)}{I(Z_1)} = \frac{1 + (2Z_1 + \Delta Z) \cdot \beta S_0 + Z_1(Z_1 + \Delta Z) \cdot \beta^2 S_0^2}{1 + (2Z_2 + \Delta Z) \cdot \beta S_0 + Z_2(Z_2 + \Delta Z) \cdot \beta^2 S_0^2} \quad (3.13)$$

позволяют определить значение βS_0 и соответственно значение коэффициента двухфотонного поглощения β в случае известного значения S_0 .

Стоит отметить, что используемое в данных экспериментах излучение $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера представляет собой цуг импульсов разной энергии (распределение импульсов в цуге по энергии

будет подробно описано ниже), поэтому необходимо учитывать различный вклад этих импульсов в фотолюминесценцию при двухфотонном возбуждении. Тогда окончательно выражение будет представлять собой сумму по полному количеству импульсов от вышеприведенных формул (3.11, 3.12), в которых интенсивности возбуждающих импульсов различны:

$$I(Z) = \sum_{n=1}^{25} \frac{\tau S_{0n}^2 \beta \Delta Z}{1 + \beta(2Z + \Delta Z)S_{0n} + \beta^2 Z(Z + \Delta Z)S_{0n}^2} \approx$$

$$\approx \sum_{n=1}^{25} \frac{\tau S_{0n}^2 \beta \Delta Z}{1 + 2\beta Z S_{0n} + (\beta Z S_{0n})^2} \quad \text{при } \Delta Z \rightarrow 0. \quad (3.14)$$

Данное суммирование от 1 до 25 производилось по числу импульсов в цуге и использовалось при обработке экспериментальных результатов зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты $I(z)$. То есть произведенные расчеты $I(z)$ происходили с учетом влияния всех импульсов цуга, двухфотонно возбуждающих фотолюминесценцию в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS.

3.3.2. Методика проведения экспериментов по исследованию треков фотолюминесценции

3.3.2.1. Экспериментальная установка для регистрации треков фотолюминесценции в коллоидном растворе квантовых точек

Регистрация и анализ треков фотолюминесценции проводился при двухфотонном возбуждении односантиметровой кюветы с коллоидным раствором квантовых точек КТЗ CdSe/ZnS концентрацией порядка 10^{17} см^{-3} . Возбуждение проводилось двухфотонным поглощением цуга импульсов Nd³⁺:YAG-лазера с синхронизацией мод, описание которого приведено в п. 4.3.2.

Для измерения нелинейного поглощения в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS была собрана установка, показанная на рис. 3.5, позволяющая регистрировать треки фотолюминесценции квантовых точек и измерять зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты и от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов на входе в кювету. Двухфотонное возбуждение квантовых точек происходило излучением основной частоты пикосекундного Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda = 1064 \text{ нм}$). Выходное излучение лазера представляет собой цуг, состоящий из порядка 25 импульсов с временным интервалом между ними 7 нс. Длительность отдельного импульса $30 \pm 5 \text{ пс}$. Предварительно

излучение лазера усиливалось в однопроходном усилителе, затем фокусировалось на образце 50-см собирающей линзой. Перед усилителем ставился фильтр на насыщающемся поглотителе, необходимый для отрезания несинхронизованного фона лазерного излучения. Кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS помещалась в фокальную перетяжку линзы. Это было необходимо, чтобы падающий на кювету лазерный пучок был практически параллельным. Далее в работе будут приведены оценки расходимости пучка в фокальной перетяжке линзы. Для регистрации треков фотолюминесценции с торцевой стороны кюветы с квантовыми точками использовалась специальная фотокамера Nikon D70 с линейной восприимчивостью. Параллельно измерялась суммарная энергия цуга возбуждающих лазерных импульсов с помощью измерителя энергии OPHIR systems PE25. Светофильтры ИКС-5 и СЗС-24 использовались для отрезания видимого света на входе в кювету и рассеянной накачки на выходе из нее соответственно.

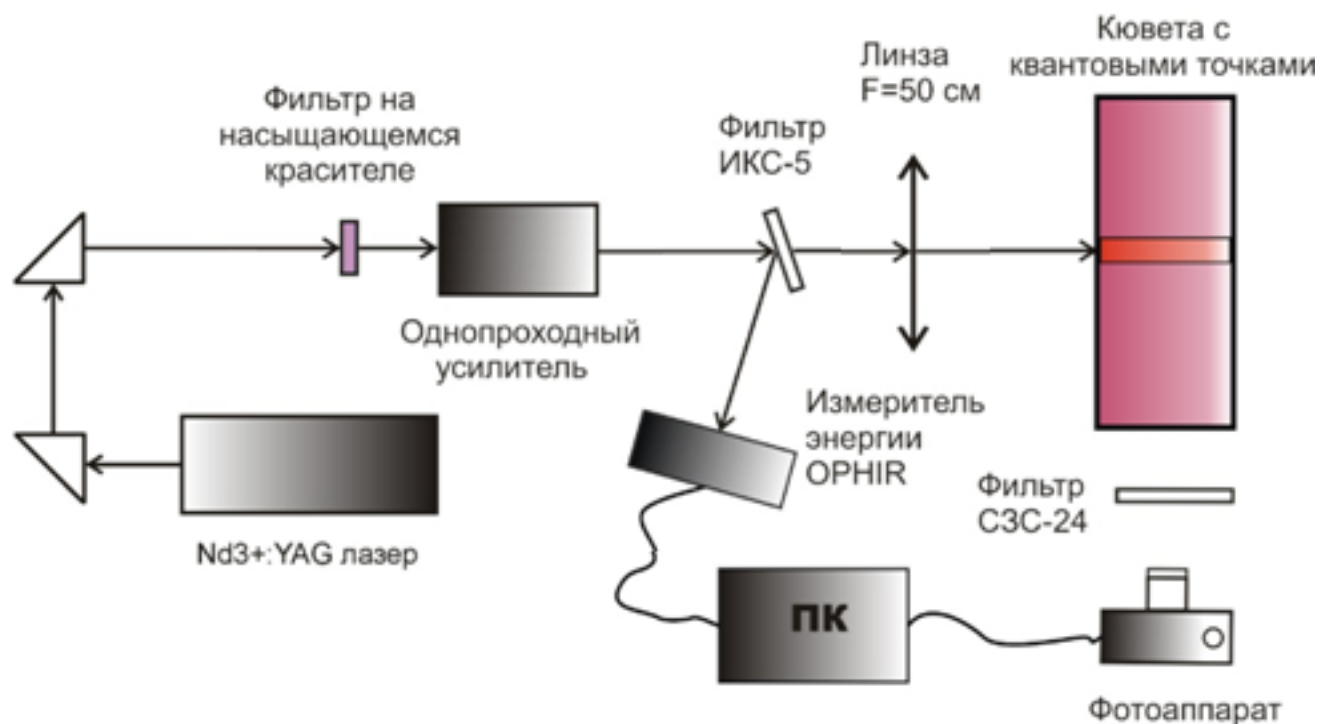


Рис. 3.5. Схема экспериментальной установки для регистрации треков фотолюминесценции в коллоидном растворе полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS.

В данном параграфе работы излучение лазера фокусировалось с помощью собирающей длиннофокусной линзы с фокусным расстоянием $F = 50$ см. Длиннофокусная линза выбиралась для того, что можно было поместить кювету с квантовыми точками в перетяжку линзы для достижения сильной фокусировки в параллельном, а не сходящемся пучке. При этом необходимо учитывать, что для обеспечения параллельности пучка на всем протяжении кюветы с квантовыми точками надо было расположить данную кювету в том месте, где у линзы

находится перетяжка (рис. 3.6). Для этого сначала оценивалась величина перетяжки, а точнее конфокальный параметр для 50-см линзы при данном лазерном излучении с $\lambda = 1064$ нм [141].

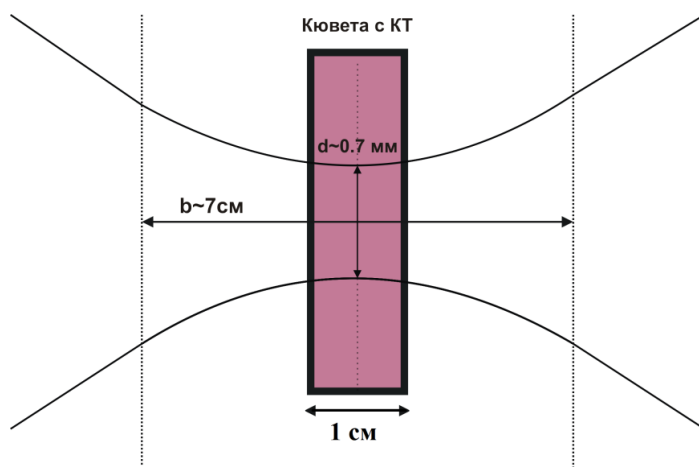


Рис. 3.6. Схема фокусировки лазерного излучения в кювете с квантовыми точками (фокальная перетяжка линзы и расположение кюветы).

Для сферической линзы и гауссова светового пучка формула для радиуса сфокусированного пучка в точке z имеет вид [141]:

$$\rho^2(z) = \rho_0^2(1 - z/f)^2 + (z/k\rho_0)^2, \quad (3.15)$$

где $k = 2\pi/\lambda$, z – координата, в точке $z = 0$ расположена линза, ρ_0 – радиус пучка на входе в линзу, f – фокусное расстояние линзы.

Конфокальный параметр – область, где площадь сфокусированного пучка меняется в 2 раза, относительно площади пучка в фокальной перетяжке линзы (рис. 3.6). Для нашего случая оценки конфокального параметра b дают [141]:

$$b = 2 \frac{f^2}{k\rho_0^2} \approx 7 \text{ см.} \quad (3.16)$$

Кювета же имеет ширину 1 см, следовательно, можно считать, что ее удастся поместить в область перетяжки линзы. Дополнительно по формуле (3.15) оценивались размеры сфокусированного лазерного пучка в центре кюветы и на ее краях. Оценки показывают, что размеры сфокусированных пучков на краях кюветы отличаются от размера сфокусированного пучка в центре кюветы не более чем на 2 %. Значит, можно считать лазерный пучок в кювете практически параллельным (рис. 3.6).

3.3.2.2. Распределение энергии по импульсам в цуге $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера

Как было сказано выше, для построения расчетной зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек от координаты будет учитываться то, что лазерное излучение имеет вид цуга импульсов, с распределением энергии по всем импульсам в цуге. Поэтому был проведен дополнительный эксперимент для определения распределения энергии по пикосекундным импульсам в цуге лазерного излучения. Для этого использовалась установка, показанная на рис. 3.7.

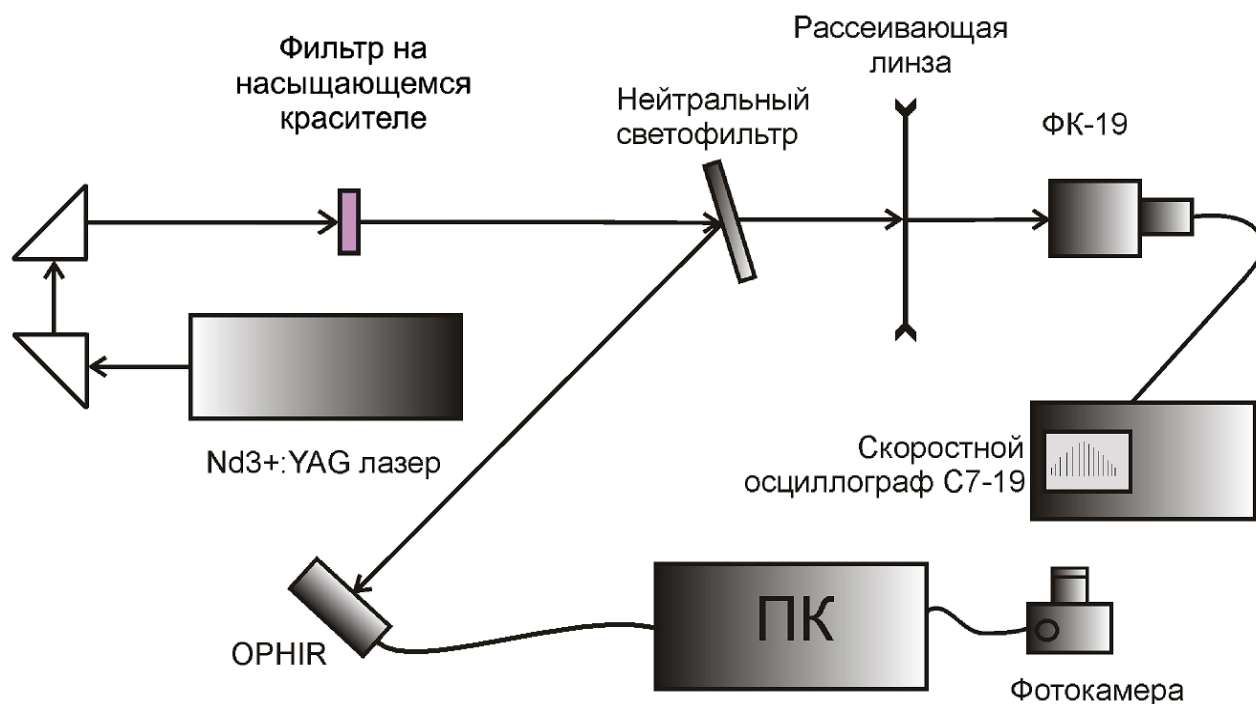


Рис. 3.7. Схема экспериментальной установки для определения распределения энергии по импульсам цуга $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

Аналогично основной экспериментальной установке лазерное излучение проходило фильтр на насыщающемся поглотителе. Затем после прохождения через рассеивающую линзу форма цуга импульсов измерялась с помощью быстродействующего коаксиального фотоэлемента ФК-19, подключенного к скоростному осциллографу С7-19. При этом энергия цуга параллельно измерялась с помощью измерителя энергии OPHIR. Изображение цуга лазерных импульсов фотографировалось на экране осциллографа и сохранялось на компьютере, где затем оцифровывалось с помощью программы Gr2Digit. Таким образом, благодаря временному разрешению измерительного тракта менее 1 нс определялось распределение суммарной генерируемой лазером энергии по отдельным импульсам цуга. В этом случае амплитуды отдельных пикосекундных импульсов пропорциональны их энергии.

Из осциллограммы цуга пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера получено

распределение энергии и интенсивности по импульсам в цуге для суммарной энергии импульсов в цуге $E = 3,5$ мДж, оно имеет вид, показанный на рис. 3.8а, б. Из него было рассчитано не только распределение энергии и интенсивности по импульсам для конкретной энергии цуга, но и их процентное соотношение (рис. 3.8в). Окончательно, зная это процентное распределение энергии по импульсам в цуге, а так же контролируя суммарную энергию цуга лазерных импульсов для каждого полученного трека фотолюминесценции с помощью измерителя энергии OPHIR, можно использовать выражение (3.14) для построения расчетной зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек $I(z)$ от расстояния z .

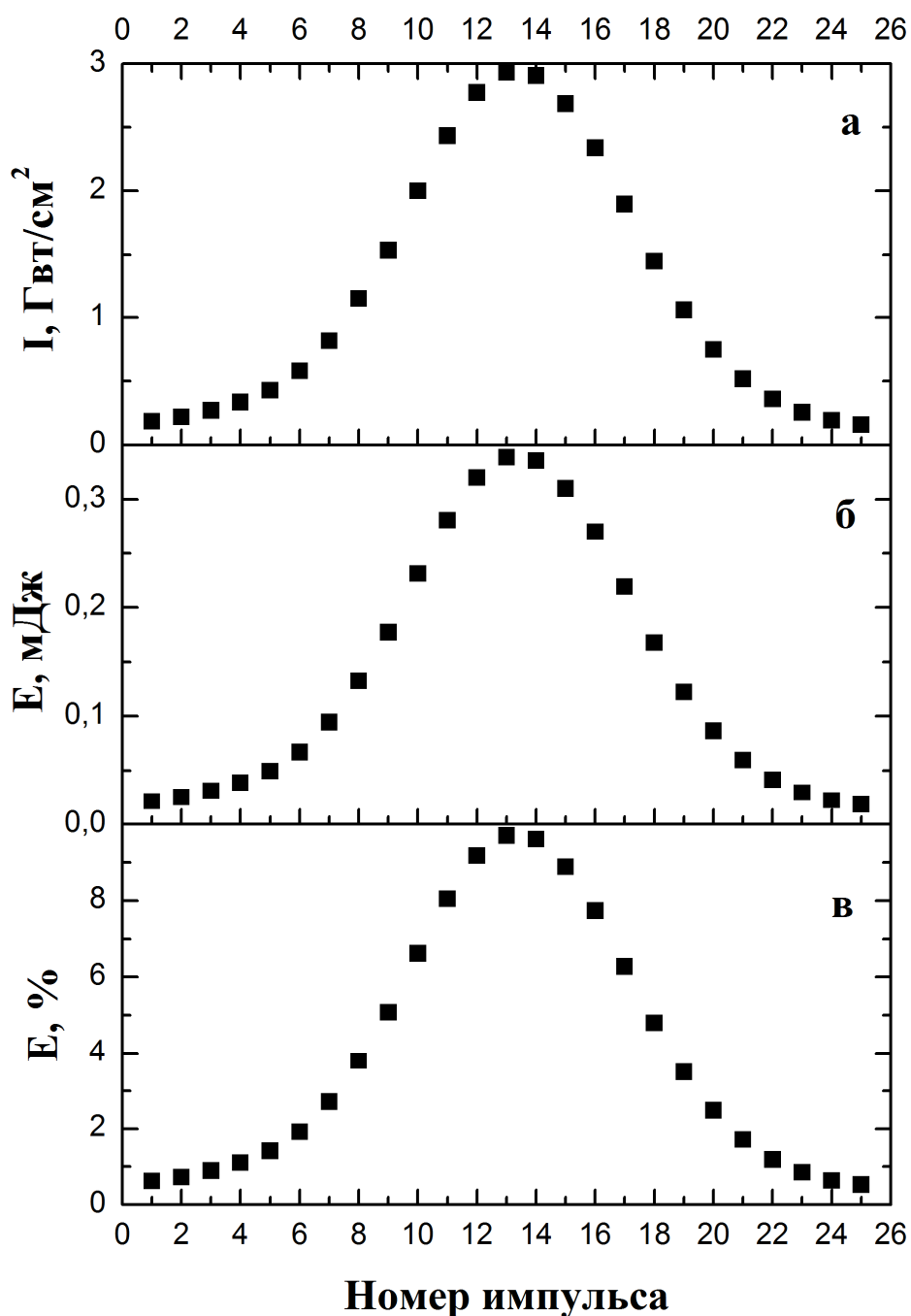


Рис. 3.8. Распределение энергии и интенсивности по импульсам в цуге $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, суммарная энергия которого 3,5 мДж.

3.3.2.3. Регистрация и обработка треков фотолюминесценции

На первом этапе эксперимента, происходило фотографирование трека фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ, как описано в п. 3.2.1. и показано на рис. 3.5. Пример полученной фотографии представлен на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Фотография трека фотолюминесценции квантовых точек КТЗ CdSe/ZnS. Пунктиром показаны направления поперечных сечений.

Далее с помощью программы ImageJ происходила обработка треков фотолюминесценции: строились распределения интенсивностей по сечениям вдоль трека фотолюминесценции. Так как фотография трека фотолюминесценции имеет толщину в несколько пикселей, то для повышения точности распределение интенсивности вдоль трека строилось для нескольких поперечных пикселей, а затем усреднялось в программе Origin. Для исключения радиального распределения интенсивности лазерного луча на выходе (он имеет гауссово распределение) зависимость интенсивности люминесценции от расстояния измерялись только для центральной части трека фотолюминесценции. После этого строились графики распределения интенсивности фотолюминесценции в треке $I(z)$ от продольной координаты z . На рис. 3.10 представлен такой график зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ от продольной координаты.

Получаемые из эксперимента графики зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты сравнивались с расчетными зависимостями (3.14). Из их соотношения определялся коэффициент двухфотонного поглощения β .

3.3.3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS от продольной координаты

3.3.3.1. Треки фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS при различных интенсивностях возбуждающих импульсов

На рис. 3.10 приведены измеренные и рассчитанные интенсивности фотолюминесценции $I(z)$ при двухфотонном возбуждении коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ концентрацией $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ от продольной координаты (то есть вдоль трека люминесценции) для

серии возбуждающих импульсов с умеренной максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 2$ ГВт/см². Рассчитанное при использовании выражения (3.14) продольное уменьшение интенсивности фотолюминесценции хорошо согласуется с экспериментально измеренным при коэффициенте двухфотонного поглощения коллоидного раствора в квантовых точках CdSe/ZnS равном $\beta = (0,23 \pm 0,02)$ см/ГВт.

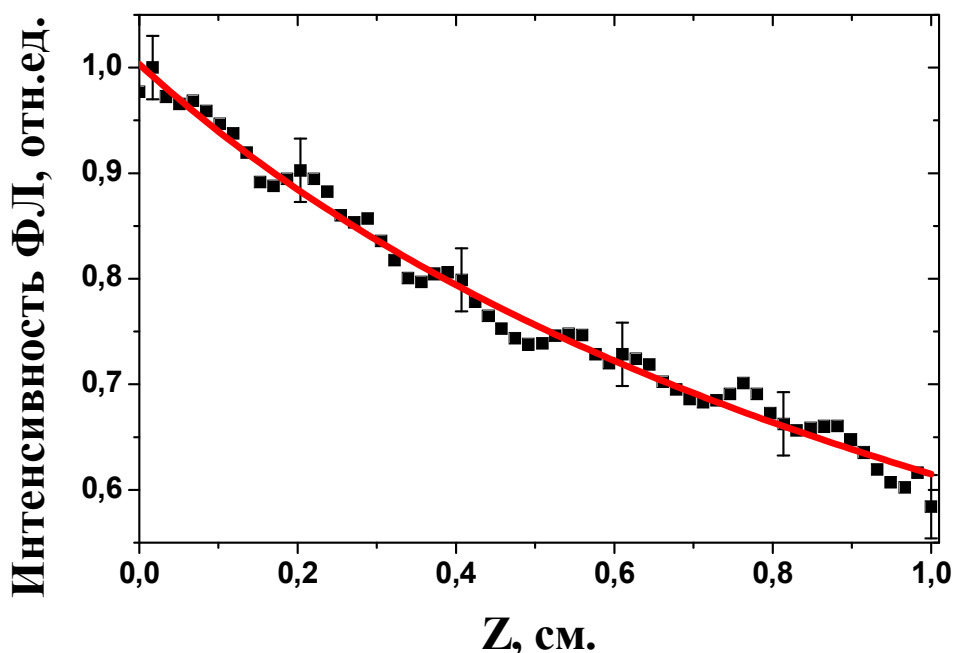


Рис. 3.10. Измеренные (точки) и расчетные (линии) зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ (концентрация 10^{17} см⁻³) от продольной координаты для цуга импульсов с максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 2$ ГВт/см².

Теоретическая зависимость интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты при большей максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 2,4$ ГВт/см², построенная на всем интервале от 0 до 1 см не совпадает с экспериментально полученным графиком на рис. 3.11 ни при каких значениях коэффициента двухфотонного поглощения β . На рис. 3.11 построены несколько расчетных графиков для различных областей трека фотолюминесценции (были предприняты дополнительные попытки описать зависимость интенсивности фотолюминесценции от координаты на всем интервале от 0 до 1 см путем продления аппроксимации по трем отдельным участкам трека). Из рис. 3.11 видно, что это не удалось. Таким образом, при интенсивности возбуждающего лазерного излучения с максимальной интенсивностью импульса более $S_0 = 2,4$ ГВт/см², описание процессов, происходящих в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS только с учетом двухфотонного поглощения становится невозможным. Стоит обратить внимание, что наиболее сильно от экспериментальных данных отличается синяя кривая, построенная по начальным

точкам трека фотолюминесценции от 0,1 до 0,3 см. Об этом речь пойдет ниже.

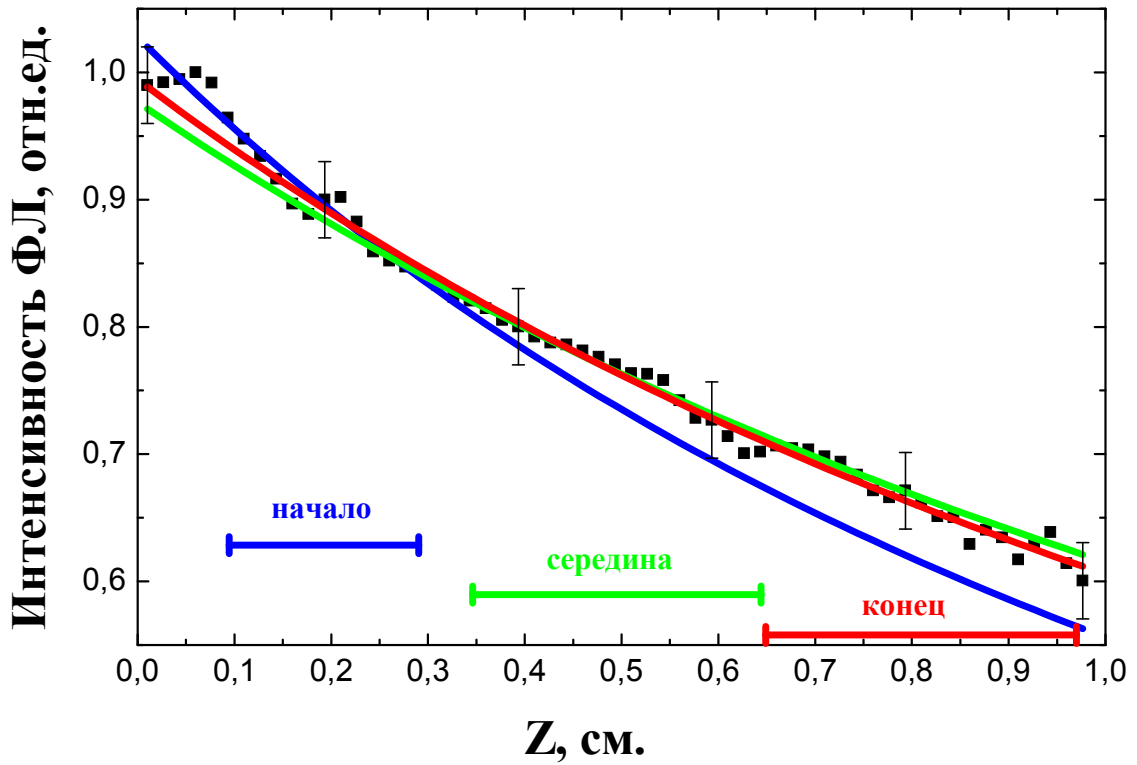


Рис. 3.11. Измеренные (точки) и расчетные (линии) зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS KT3 (концентрация 10^{17} см^{-3}) от продольной координаты для цуга импульсов с максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 2,4 \text{ ГВт/см}^2$. Отрезками показаны области, по которым строились теоретические графики зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты.

При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждающего излучения получен график зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты для цуга импульсов с высокой интенсивностью максимального импульса $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$, показанный на рис. 3.12. В этом случае теоретическая кривая зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты, построенная по всей длине трека, тоже не совпадает с экспериментальной зависимостью. То есть в этом случае экспериментальный результат для трека фотолюминесценции снова не удалось объяснить, используя уравнение (3.14), ни при каких значениях коэффициента двухфотонного поглощения β . Поэтому теоретические зависимости построены для разных интервалов. Деление графика зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты происходило на две части с учетом замеченного на предыдущем рис. 3.10 значительного отклонения от теоретической зависимости именно на начальном этапе трека фотолюминесценции.

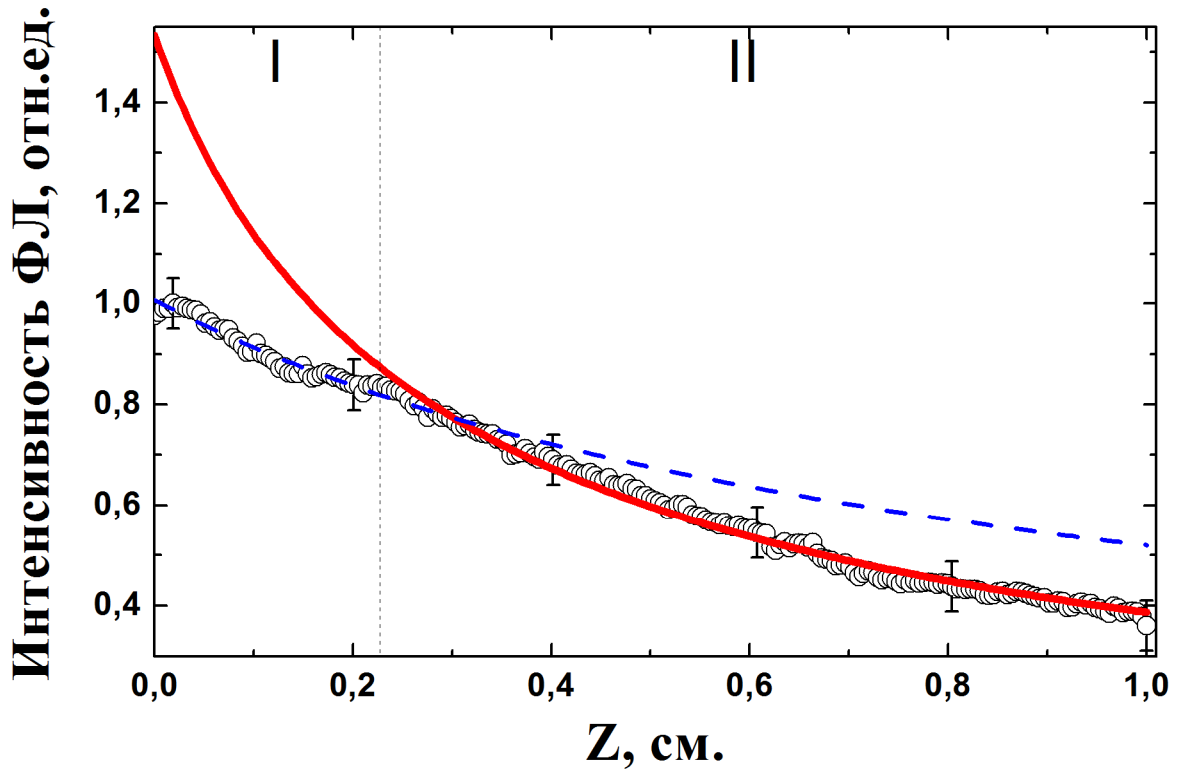


Рис. 3.12. Измеренные (точки) и расчетные (линии) зависимости интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ (концентрация 10^{17} см^{-3}) от продольной координаты для цуга импульсов с максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$.

Из рис. 3.12 видно, что в начальной части I (отделенной вертикальной пунктирной линией) трека фотолюминесценции в интервале координат от 0 до 0,23 см теоретическая зависимость интенсивности фотолюминесценции, построенная по этому интервалу, «проседает» по сравнению с теоретической кривой, построенной по оставшемуся интервалу координат от 0,23 до 1 см. Это можно быть объяснено тем, что для больших интенсивностей возбуждения в начальной части трека фотолюминесценции (части I) происходит уменьшение интенсивности (тушение) фотолюминесценции. Оно характеризуется конкуренцией других сопутствующих процессов, помимо излучательной рекомбинации. Прежде чем описать эти возможные процессы, необходимо оценить уровень возбуждения для случая, показанного на рис. 3.12. Из графика на рис. 3.12 видно, что сильное падение интенсивности фотолюминесценции происходит в самом начале трека при высокой максимальной интенсивностью импульса цуга $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$ на слое толщиной порядка 0,1 см. Из этих соображений, в соответствии с формулой (3.10) можно оценить, какое количество энергии поглощается в данном слое:

$$\Delta W = W_0 - W_Z = s\tau \left(S_0 - \frac{S_0}{1 + \beta Z S_0} \right) = s\tau \times \frac{\beta Z S_0^2}{1 + \beta Z S_0}, \quad (3.17)$$

где для оценок берутся $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$, $Z = 0,1 \text{ см}$, $\tau = 30 \times 10^{-12} \text{ с}$, а из аппроксимации трека фотолуминесценции при умеренных уровнях возбуждения (рис. 3.10) $\beta = (0,23 \pm 0,02) \text{ см/ГВт}$ (коллоидный раствор использовался тот же, а значит и его коэффициент двухфотонного поглощения должен остаться неизменным). Таким образом $\Delta W \approx 1,5 \times 10^{-5} \text{ Дж}$. Тогда число электронно-дырочных пар, рожденных при двухфотонном поглощении лазерного излучения, равно $N = \frac{\Delta W}{2\hbar\omega}$.

Будем следовать приближению, что каждая пара фотонов рождает одну электронно-дырочную пару, так как времена жизни на возбужденном состоянии порядка доли наносекунды, а длительности импульсов цуга лазера составляют десятки пикосекунд, и поэтому релаксацией носителей можно пренебречь. Далее оценим число квантовых точек в этом слое, концентрация квантовых точек в кювете с которыми $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ как $N_{QD} = n \times \Delta V = n \times s \times Z$. Таким образом, плотность поглощенных квантовыми точками фотонов составляет $N/N_{QD} = \frac{\Delta W}{2\hbar\omega \times n \times s \times Z}$. Из приведенных расчетов следует, что в исследуемом случае при высокой максимальной интенсивностью импульса цуга $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$ на отдельные квантовые точки приходится одна или более одной возбужденной электронно-дырочной пары.

3.3.3.2. Процессы, сопутствующие двухфотонному поглощению на треках фотолуминесценции квантовых точек CdSe/ZnS

Итак, основными из сопутствующих процессу нелинейного двухфотонного поглощения в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS, по-видимому, являются следующие процессы.

1. Вероятно, при высоких уровнях возбуждения при двухфотонном поглощении, когда на одну квантовую точку приходится более одной электронно-дырочной пары, возможно проявление эффекта заполнения экситонных состояний. Это приводит к насыщению поглощения, то есть к уменьшению поглощения света, при котором часть излучения проходит без поглощения. Этот эффект уже был обнаружен и описан в данной работе в п. 3.2.4. Такое уменьшение поглощения возбуждающего излучения будет означать и уменьшение поглощенной энергии в слое вещества, и уменьшение числа образованных электронно-дырочных пар, а, значит, и дальнейшее уменьшение их излучательной рекомбинации, то есть фотолуминесценции. Вероятно, этот эффект может быть доминирующим для объяснения хода

зависимости фотолюминесценции от координаты на графике, изображенном на рис. 3.11, где в начале трека наблюдается примерно постоянное значение интенсивности фотолюминесценции.

2. При высоких уровнях возбуждения к фотолюминесценции в результате излучательной рекомбинации может подключаться безызлучательный процесс рекомбинации - Оже-рекомбинация, снижающая долю образовавшихся экситонов, приходящихся на излучение фотонов. Стоит напомнить, что, как подробно описывалось в п. 1.2.2, безызлучательная Оже-рекомбинация является процессом многочастичным, квадратично зависящим от интенсивности возбуждения, а значит происходящим в отдельных квантовых точках только при высоких уровнях возбуждения. Оценочное значение плотности поглощенных фотонов, приведенное выше, достаточно для возбуждения нескольких электронно-дырочных пар (экситонов) в некоторой части квантовых точек исследуемого коллоидного раствора. В оставшейся части квантовых точек возбуждение экситонов может как не происходить, так и происходить возбуждение только одного экситона на квантовую точку. Таким образом, эффективная Оже-рекомбинация от полного ансамбля квантовых точек коллоидного раствора становится более интенсивной. Соответственно, увеличение числа электронно-дырочных пар, рекомбинирующих безызлучательно, приводит к снижению их количества, идущих на излучательную рекомбинацию. То есть к сильному снижению интенсивности фотолюминесценции в начале трека - на части I рис. 3.12.

3. Зарядово-индуцированный Штарк-эффект, описанный в данной работе в п. 1.2.3.2, в коллоидных квантовых точках может приводить к красному сдвигу экситонных переходов. Такой сдвиг спектров поглощения, опять же, приводит к тому, что возбуждение перестает производиться в резонанс, что означает уменьшение поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS на длине волны возбуждающего излучения. Далее это уменьшение поглощения, обусловленное Штарк-эффектом, будет иметь точно такой же следствие, как и насыщение поглощения, описанное выше. То есть будет уменьшать интенсивность последующей фотолюминесценции.

Расчетная зависимость для выделенной части I рис. 3.12 показана пунктирной линией. По всем вышеописанным причинам она не может быть использована для определения коэффициента двухфотонного поглощения в квантовых точках CdSe/ZnS.

3.3.3.3. Расчет коэффициента двухфотонного поглощения коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS из треков фотолюминесценции

Для части II трека фотолюминесценции (рис. 3.12) вследствие значительного поглощения первоначального падающего лазерного излучения входная интенсивность света становится меньше, число фотонов на одну квантовую точку уменьшается, становясь меньше единицы. Таким образом, прекращается влияние как эффекта насыщения, так и безызлучательной рекомбинации, являющейся процессом многочастичным, а потому происходящим только при высоких уровнях возбуждения. Захват носителей зарядов на поверхность и наведенное ими электрическое поле так же перестает вносить вклад и таким образом сдвига спектра поглощения из-за Штарк-эффекта не происходит. Все это говорит о том, что по части II трека фотолюминесценции определение коэффициента двухфотонного поглощения в квантовых точках CdSe/ZnS становится возможным.

Спад интенсивности треков фотолюминесценции для участка II рис. 3.12 при уменьшенной интенсивности возбуждающего излучения позволил, используя зависимость (3.14), определить коэффициент двухфотонного поглощения квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 с концентрацией 10^{17} см^{-3} , он составил $\beta = (0,23 \pm 0,02) \text{ см/ГВт}$. Стоит отдельно подчеркнуть, что полученное значение коэффициента двухфотонного поглощения β соответствует рассчитанному при использовании трека фотолюминесценции для умеренного уровня возбуждения, приведенного на рис. 3.10. Это подтверждает правильность вышеприведенных рассуждений.

Что же касается самого первого графика зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты z (рис. 3.10), то можно сказать, что первоначальные предположения, что при малых значениях интенсивности возбуждающего излучения ни эффект насыщения, ни Оже-рекомбинация, ни Штарк-эффект не задействованы, оказались верны. Именно поэтому теоретическая аппроксимация достаточно хорошо совпадает с экспериментальным графиком зависимости интенсивности фотолюминесценции от продольной координаты. Это же подтверждают логично одинаковые значения коэффициента двухфотонного поглощения β квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 при различных уровнях возбуждения при аппроксимации интенсивности треков фотолюминесценции как по рис. 3.10, так и по части II рис. 3.12.

3.3.4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS от поперечной координаты

Также были проведены дополнительные расчеты, подтверждающие предложенное разделение треков фотолюминесценции при высоких уровнях возбуждения (на рис. 3.12) на две части I и II. Тушение фотолюминесценции экситонов в квантовых точках при высоких уровнях возбуждения должно вызывать изменение распределения интенсивности люминесценции не только в продольном, как было рассмотрено ранее, но и в поперечном направлении треков. Поэтому следует учесть распределение интенсивности фотолюминесценции по поперечному сечению трека.

Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) поперечные распределения интенсивности фотолюминесценции для различных частей треков фотолюминесценции (то есть поперечные сечения одного и того же трека фотолюминесценции по его начальной и конечной частям) для двух возбуждающих максимальных интенсивностей цуга лазерных импульсов $S_0 = 2 \text{ ГВт/см}^2$ и $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$ показаны на рис. 3.13 и 3.14. В расчетах использовалось гауссово распределение интенсивности лазерного пучка на входе в кювету с коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS. С учетом только процесса нелинейного двухфотонного поглощения, рассчитывались изменения поперечного профиля пучка при прохождении в растворе расстояния $z = 0,1 \text{ см}$ (а) и $z = 0,9 \text{ см}$ (б). На фотографии трека фотолюминесценции квантовых точек КТ3 CdSe/ZnS (рис. 3.9) эти поперечные сечения показаны серым пунктиром.

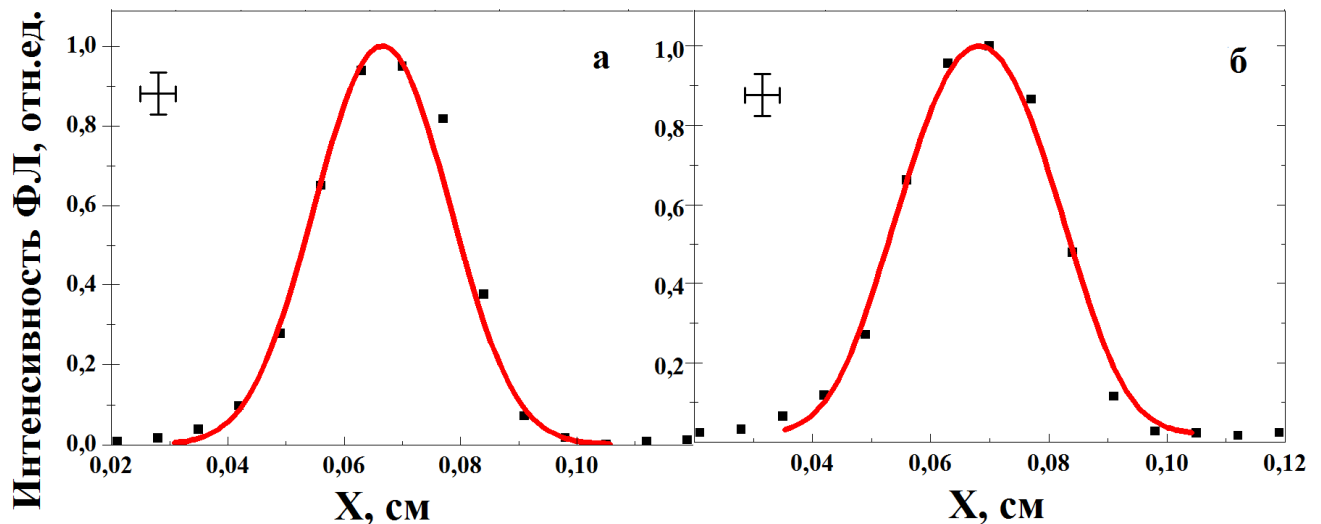


Рис. 3.13. Измеренные (точки) и расчетные (линии) профили поперечных сечений треков фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 для различных значений продольной координаты z для цугов возбуждающих импульсов с максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 2 \text{ ГВт/см}^2$: $z = 0,1 \text{ см}$ (а) и $z = 0,9 \text{ см}$ (б).

При умеренной интенсивности возбуждающих импульсов $S_0 = 2 \text{ ГВт/см}^2$ (по оценкам

плотности возбужденных экситонов она соответствует возбуждение не более одного экситона в одиночной квантовой точке) измеренные и рассчитанные профили интенсивности фотолюминесценции z совпадают для всех продольных координат (рис. 3.13), их форма неизменна.

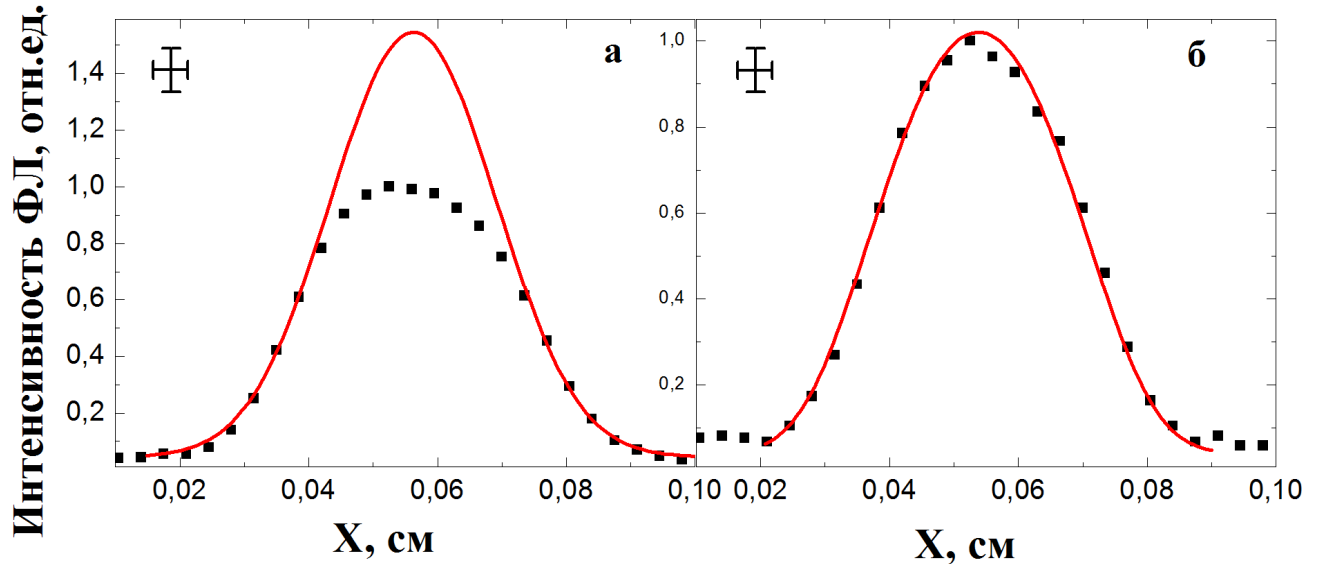


Рис. 3.14. Измеренные (точки) и расчетные (линии) профили поперечных сечений треков фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ для различных значений продольной координаты z для цугов возбуждающих импульсов с максимальной интенсивностью импульса $S_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$: $z = 0,1 \text{ см}$ (а) и $z = 0,9 \text{ см}$ (б).

При высокой интенсивности возбуждающего излучения $I_0 = 3 \text{ ГВт/см}^2$ в начальной части трека фотолюминесценции (часть I на рис. 3.12) происходит изменение его поперечной формы: отклонение измеренного поперечного распределения интенсивности люминесценции от рассчитанного (рис. 3.14а), то есть тушение фотолюминесценции. Причем наблюдается не пропорциональное уменьшение профиля интенсивности с сохранением его формы, а именно уменьшение ее интенсивности центральной части, соответствующей максимальной интенсивности лазерного излучения. При высоких уровнях накачки число электронно-дырочных пар на отдельную квантовую точку становится больше единицы и зависимость и при таких уровнях возбуждения начинают проявлять себя процессы, приводящие к спаду «верхушки» интенсивности фотолюминесценции. Низкоинтенсивная же периферия поперечного сечения трека фотолюминесценции при $z = 0,1 \text{ см}$ остается неизменной.

По-видимому, наблюдаемый эффект можно так же приписывать процессам эффективной Оже-рекомбинации, заполнения состояний и длинноволновому сдвигу экситонного перехода в квантовых точках CdSe/ZnS из-за эффекта Штарка, которые возникают в центральной высокоинтенсивной части трека люминесценции при высокой интенсивности возбуждающего

излучения (часть I на рис. 3.12). Для периферии лазерного луча, вследствие его гауссовой формы, интенсивность как возбуждения, так и фотолюминесценции остается малой, то есть вышеописанных эффектов не возникает. Именно благодаря этому тушение фотолюминесценции происходит только в центральной ее части, что приводит к непропорциональному изменению формы поперечного сечения трека фотолюминесценции (по сравнению с рассчитанной только с учетом двухфотонного поглощения).

При построении сечения в конечной части этого же трека фотолюминесценции (часть II на рис. 3.12) изменения его поперечной формы не происходит (рис. 3.14б). Это еще раз подтверждает представление о том, что поглощение падающего на кювету с квантовыми точками CdSe/ZnS лазерного излучения в слое I раствора квантовых точек велико и для части II трека фотолюминесценции интенсивность возбуждения становится недостаточной для существования процессов насыщения поглощения, Оже-рекомбинации и Штарк-эффекта.

Глава IV. Изменение формы лазерных импульсов двухфотонно поглощающими квантовыми точками CdSe/ZnS и монокристаллом GaAs, помещенными внутри резонатора

Для исследования линейных и нелинейных оптических свойств полупроводников и полупроводниковых наноструктур было разработано много методов с использованием сверхбыстрых лазеров, были разработаны и различные методы генерации ультракоротких импульсов [142]. В идеале хотелось бы иметь сверхкороткие лазерные импульсы требуемой длительности импульса и его формы, длины волны, энергии и частоты повторения. Один лазерный источник, очевидно, не может охватить весь спектр требуемых параметров, поэтому были разработаны различные подходы к решению этого вопроса. Разработка, создание и улучшение параметров лазеров сверхкоротких импульсов - это область постоянной активной деятельности [143].

Исследования процессов генерации коротких лазерных импульсов начались почти сразу же после первой демонстрации лазеров. Методами модуляции добротности резонатора лазера обычно генерируются наносекундные импульсы [142]. Широко применяется техника пассивной синхронизации мод [142] с помощью помещения в резонатор лазера насыщающегося поглотителя. Этот и многие другие современные методы синхронизации мод используются в настоящее время для получения сверхкоротких импульсов и использовались при проведении данной работы [143]. Были также разработаны методы для усиления и сжатия этих коротких импульсов, для различных преобразований частот с использованием нелинейной генерации второй гармоники, а также генерации сверхкоротких импульсов белого света (континуума) посредством пропускания интенсивного ультракороткого импульса через жидкость [143]. Для непосредственной генерации импульсов короче 10 фс, не прибегая к дополнительному усилению и сжатию импульса, были разработаны и использованы новые твердотельные материалы с широкими спектрами усиления [144-146].

§4.1. Дополнительная отрицательная обратная связь в резонаторе лазера

Широкое применение в научных исследованиях и технике различных типов лазеров требует постоянного поиска новых активных сред, а также возможностей управления параметрами генерируемого излучения (длительностью импульсов, их формой и т. д.). В значительной степени это относится к широко применяемым лазерам на алюминате иттрия,

легированном ионами неодима ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$) и на иттрий алюминиевом гранате с ионами неодима ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Отличительной особенностью применения наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера, работающего в режиме модуляции добротности, ограничивающей возможности интерпретации получаемых экспериментальных результатов, является большая вероятность проявления одновременно с процессом модуляции добротности, процесса частичной самосинхронизации продольных мод [147]. Это приводит к изрезанности генерируемых наносекундных импульсов и таким образом к значительному, трудно контролируемому увеличению пиковой мощности на отдельных участках генерируемого импульса. В случае генерации цуга пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазером необходимо контролировать число импульсов в цуге и его форму.

При работе вблизи порога генерации в твердотельных лазерах одной из характерных особенностей лазеров является постоянство формы и длительности их импульсов. В ряде случаев для практических целей необходимо иметь возможность перестройки длительности импульсов. Для регулировки процесса генерации лазерных импульсов можно использовать дополнительно вводимую внутрь резонатора лазера отрицательную обратную связь. Динамика процесса генерации лазерных импульсов с учетом дополнительной отрицательной связи была рассмотрена как с теоретической точки зрения [148], так и экспериментально в лазерах на стекле с ионами неодима и рубиновых лазерах [148-151]. Во всех приведенных работах исследовалось ее влияние на длительность генерируемых наносекундных импульсов, при этом в качестве элемента, обеспечивающего отрицательную обратную связь, использовались полупроводниковые пластины CdS [148], CdSe [150], GaAs [151] и кристалл KDP [149]. Во всех случаях отрицательная обратная связь возникала в результате развития в процессе генерации импульсов в установленных внутри резонатора элементах нелинейных оптических эффектов: либо двухфотонного поглощения излучения основной частоты лазера в полупроводниковых объемных кристаллах [151], либо в результате преобразования излучения основной частоты во вторую гармонику в кристалле KDP [149]. В лазере на неодимовом стекле, работающем в режиме модуляции добротности с помощью вращающейся призмы, при введении в резонатор пластин селенида кадмия удалось получить стабильные импульсы изменяемой длительностью в пределах от 30 до 700 нс [150, 151]. Авторы отмечают, что наблюдаемый эффект обусловлен двухфотонным поглощением в нелинейном внутрирезонаторном элементе и считают, что описанный способ перестройки длительности импульса может быть использован и при работе с лазерами, генерирующими в пикосекундном диапазоне [150]. Во всех случаях энергия удлинённых импульсов была меньше энергии импульсов лазера без нелинейного элемента в резонаторе, амплитуда лазерного импульса уменьшалась с увеличением толщины нелинейного

элемента.

Что касается цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, то было бы желательно получить на них эффект ограничения (п. 3.2.1) для выравнивания амплитуд генерируемых импульсов [130], то есть получить цуг пикосекундных импульсов одинаковой энергии. Пикосекундные лазеры, имеющие на выходе цуг импульсов равной интенсивности за счет нелинейно поглощающего полупроводникового элемента, могут найти широкое применение.

В связи с этим целью данной главы работы было изучение особенностей влияния дополнительной отрицательной обратной связи, обусловленной двухфотонным поглощением в монокристаллической пластине GaAs и коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS, помещенных внутрь резонатора, на динамику генерации наносекундных (подавление процесса самосинхронизации мод – получение «гладкого» импульса лазера на $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ с модулированной добротностью) и пикосекундных импульсов (изменение формы цуга импульсов лазера на $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) в лазерах с вышеуказанными активными средами.

§4.2. Характеристики используемых коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS и монокристаллов GaAs

Двухфотонное поглощения было подробно рассмотрено в п. 3.2.1 и 4.1.3. В данной части работы для управления процессом генерации (параметрами генерируемых импульсов) в качестве дополнительной отрицательной обратной связи внутри резонатора устанавливались двухфотонно поглощающие нелинейные элементы: либо пластина монокристаллического GaAs, либо кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане. Используемые объемный материал GaAs и коллоидный раствор квантовых точек CdSe/ZnS прозрачны для основной частоты излучения используемых лазеров, в то время как при достаточно высоких уровнях оптического возбуждения в них возможно двухфотонное поглощение.

Арсенид галлия – один из основных полупроводниковых материалов, относящийся к классу соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. GaAs — это химическое соединение из галлия и мышьяка, кристаллы которого имеют структуру сфалерита [97], а постоянная кристаллической решетки составляет 0,356 нм [152]. Энергетическая диаграмма объемного GaAs приведена на рис. 4.1: GaAs – прямозонный полупроводник, имеющий две не прямые долины, ширина запрещенной зоны (прямой) в Γ -долине $E_g = 1,42$ эВ, валентная зона состоит из зон тяжелых V_1 и легких дырок V_2 , а также спин-орбитально отщепленной зоны V_3 [152]. Арсенид галлия — полупроводник, широко используемый в промышленности для изготовления полупроводниковых приборов:

светодиодов, туннельных диодов, фотоприемников, интегральных схем, транзисторов и др. Используемые образцы представляют собой полупроводниковые пластины GaAs толщиной 0,57 мм и 0,45 мм с оптической ориентацией (100). Энергии квантов излучения основной частоты Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) – 1,16 эВ и Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) – 1,15 эВ недостаточна для возбуждения экситонов при однофотонном возбуждении GaAs, поэтому необходимо поглощение энергии, соответствующей энергии двух фотонов. Таким образом, возбуждение осуществлялось в результате двухфотонного поглощения в области прозрачности GaAs.

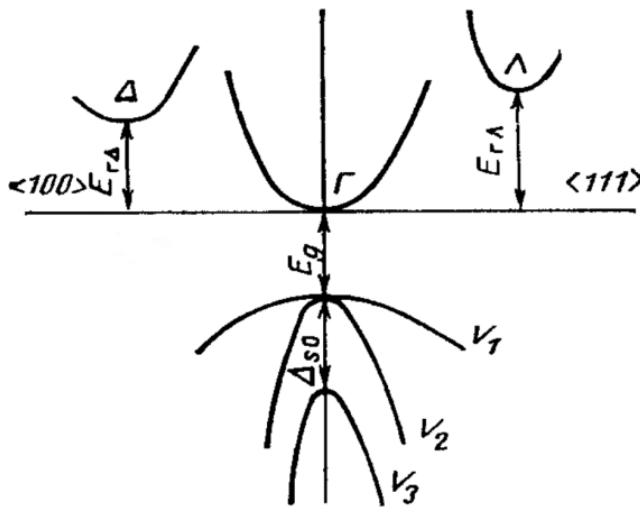


Рис. 4.1. Зонная структура GaAs [152].

Преимуществом использования коллоидного раствора квантовых точек над объемным полупроводником является простота задания концентрации данной активной среды, что будет сказываться на исследуемых параметрах генерируемого лазерного излучения. В работе использовались двухфотонно поглощающие в области прозрачности коллоидные растворы квантовых точек CdSe/ZnS, подробно описанные в п. 2.1 и 3.1. Схема энергетических уровней и двухфотонных переходов в квантовых точках CdSe/ZnS представлена на вставке рис. 3.1. Использовались коллоидные раствора квантовых точек CdSe/ZnS КТ1 и КТ3 (рис. 2.6) концентрациями $n \approx 10^{16-18}$ см⁻³ в кюветах толщиной $d = 1, 2, 10$ мм. Размер используемых квантовых точек CdSe/ZnS выбирался таким, чтобы было возможно резонансное двухфотонное возбуждение основного экситонного состояния импульсами основной частоты наносекундного Nd³⁺:YAG и пикосекундного Nd³⁺:YAP лазеров.

§4.3. Экспериментальные установки для регистрации импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера и цугов импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего элемента

4.3.1. Установка для регистрации наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера

Схема наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера на алюминате иттрия, легированном ионами неодима $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$, работающего в режиме модуляции добротности, представлена на рис. 4.2. Режим модуляции добротности (Q) осуществлялся на основе элемента Поккельса, на который синхронно подавался высоковольтный электрический импульс.

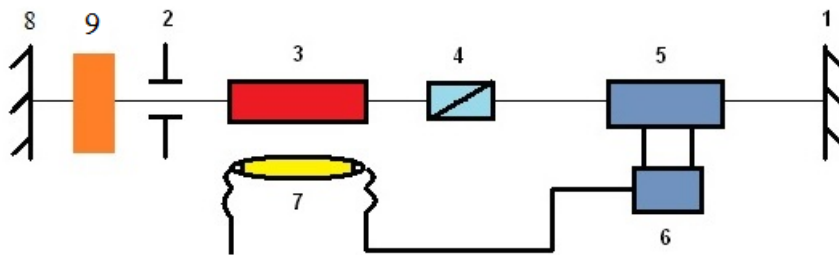


Рис. 4.2. Блок-схема наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера на алюминате иттрия, легированном ионами неодима.

- 1 - Глухое зеркало,
- 2 - Диафрагма для выделения одной поперечной моды,
- 3 - Активный элемент $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$,
- 4 - Призма Глана,
- 5 - Ячейка Поккельса (кристалл DKDP),
- 6 - Блок питания кристалла Поккельса,
- 7 - Лампа вспышки (накачки активного элемента),
- 8 - Выходное зеркало,
- 9 - Нелинейный элемент под углом Брюстера.

Резонатор $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера образован системой зеркал с коэффициентами отражения 99% (1) и 50% (8), внутрь которой помещен активный элемент 3 – алюминат иттрия, легированный ионами неодима $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$. Длина активного элемента лазера $l = 10$ см, длина всего резонатора $L = 96$ см. Диафрагма 2 необходима для выделения основной генерируемой поперечной моды. Поток фотонов, рожденных в активном элементе 3, проходит через призму

Глана 4, которая задает определенное направление линейной поляризации. Далее поток попадает на ячейку Поккельса 5 (кристалл DKDP длиной 2 см) – оптический элемент модулятора добротности. Ячейка, не находясь под напряжением, свободно пропускает поток фотонов. Поэтому при нулевом напряжении на кристалле Поккельса в лазере реализуется режим свободной генерации. Если ячейка 5 находится под постоянным напряжением от источника питания 6, то в результате электрооптического эффекта Поккельса происходит вращение плоскости поляризации проходящего через кристалл светового импульса. Можно выбрать величину напряжения так, чтобы плоскость поляризации поворачивалась на 45° при каждом прохождении луча через кристалл в одном направлении. Таким образом, отразившись от зеркала 1 и пройдя через кристалл Поккельса второй раз, излучение в итоге будет иметь направление поляризации, перпендикулярное исходному. Такое излучение не пройдет через призму Глана, то есть при подаче напряжения на кристалл Поккельса резонатор будет закрыт для излучения. Когда на кристалл, помимо постоянного напряжения, будут подаваться импульсы высокого напряжения, противоположные ему по знаку и равные по величине, излучение будет проходить сквозь него в обе стороны без изменения направления поляризации. С катушки индуктивности, синхронизированной с лампой вспышки 7, можно подавать такие импульсы высокого напряжения на кристалл Поккельса, и он будет «открываться» в моменты генерации импульса и будет оставаться закрытым все остальное время. При этом происходит выделение мощного одиночного импульса.

В экспериментах по исследованию лазерной генерации при дополнительной отрицательной обратной связи в резонатор между активным элементом 3 и диафрагмой 2 помещался двухфотонно поглощающий элемент 9: либо полупроводниковая пластинка монокристаллического GaAs, либо кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане. Для уменьшения потерь на отражение они устанавливались под углами близкими к углу Брюстера.

Измерения формы и длительности наносекундного лазерного импульса проводились на установке, блок-схема которой показана на рис. 4.3. Излучение $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера на основной частоте при помощи двух треугольных призм направляется через нейтральный светофильтр, часть излучения от которого заводится на измеритель энергии OPHIR, подключенный к ПК, для контроля энергии генерируемых импульсов. Прошедшее через светофильтр излучение через рассеивающую линзу попадает на коаксиальный фотоэлемент ФК-19, преобразующий световое излучение в электрический сигнал, который можно наблюдать на скоростном осциллографе С7-19 с временным разрешением менее 1 нс. Осциллограммы фотографируются с помощью цифровой фотокамеры и сохраняются на ПК.

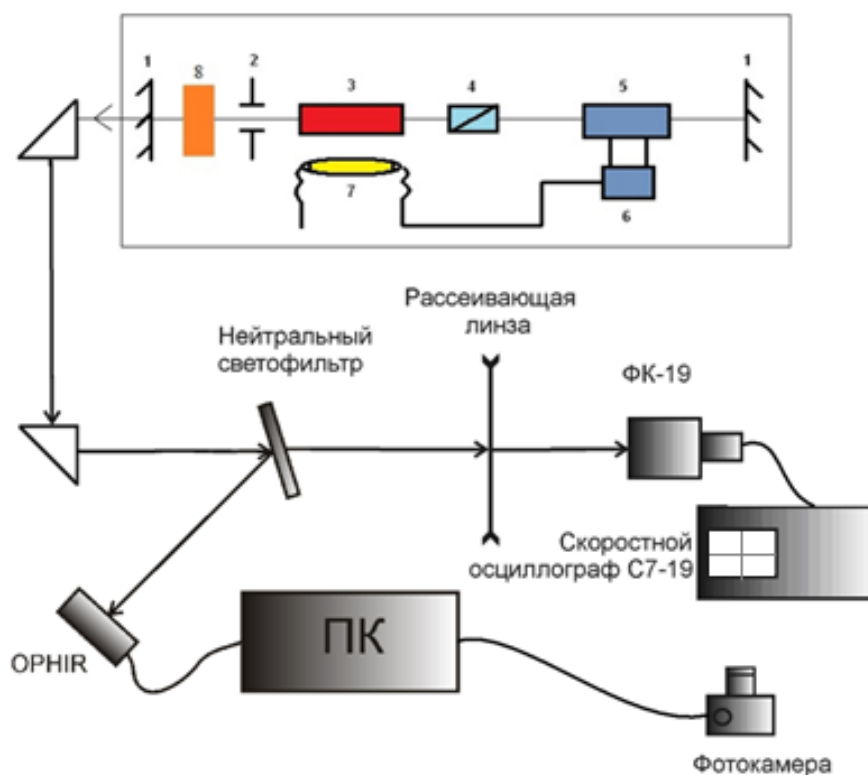


Рис. 4.3. Схема экспериментальной установки для регистрации наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего элемента.

4.3.2. Установка для регистрации цуга пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера

Схема пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера на алюмоиттриевом гранате, легированном ионами неодима $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, представлена на рис. 4.4.

Пикосекундный $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер состоит из резонатора, образованного зеркалами 1 и 8 (рис. 4.5), длина резонатора $L = 100$ см. Длина активного элемента 4 - алюмоиттриевого граната $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированного ионами неодима, $l = 6$ см, диаметр $d = 6,3$ мм. Лазер работает в режиме пассивной синхронизации мод, для этого в резонаторе лазера установлена кювета 2 толщиной 0,1 мм с насыщающимся поглотителем (раствор полиметинового красителя № 3274У в этаноле непрерывно прокачивается насосом для предотвращения фотодеградаци). Кювета соединена с глухим зеркалом резонатора 1 (коэффициент отражения 100%) и просветляется только для выхода мощных импульсов. Линейное пропускание красителя подбирается таким образом, чтобы происходила генерация наиболее коротких световых импульсов [153]. Для предотвращения селекции в резонаторе лазера продольных мод зеркала 1 и 8, образующие резонатор, напылены на клиновидные подложки, а торцы активные элементы скошены под углом $\approx 3^\circ$. Диафрагма 4 с диаметром 1,4 мм обеспечивает режим генерации основной

поперечной моды. Поляризация выходного излучения задается помещением кварцевой пластиной 7 в резонатор. Для уменьшения энергетических потерь пластина устанавливается к оси луча под углом Брюстера.

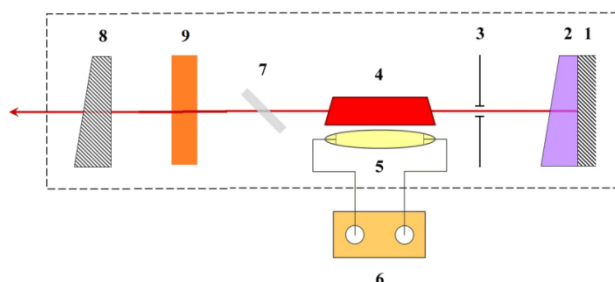


Рис. 4.4. Блок-схема пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера на алюмоиттриевом гранате, легированном ионами неодима.

1. Глухое зеркало,
2. Кювета с насыщающимся поглотителем,
3. Диафрагма для выделения одной поперечной моды,
4. Активный элемент $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,
5. Лампа вспышки (накачки активного элемента),
6. Блок питания лампы накачки активного элемента,
7. Поляризующая кварцевая пластина, установленная под углом Брюстера,
8. Выходное зеркало,
9. Нелинейный элемент под углом Брюстера.

В экспериментах по исследованию влияния отрицательной обратной связи на лазерную генерацию в резонатор перед выходным зеркалом 8 помещается двухфотонно поглощающий элемент 9: либо полупроводниковая пластинка GaAs, либо кювета с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в гексане. Для уменьшения потерь на отражение они также устанавливались под углами близкими к углу Брюстера.

Измерения формы цуга пикосекундных лазерных импульсов проводились на установке, блок-схема которой показана на рис. 4.5. После удаления несинхронизированного фона фильтром на насыщающимся поглотителе, излучение $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера проходит через нейтральный светофильтр и через рассеивающую линзу попадает на коаксиальный фотоприемник ФК-19, сопряженный с осциллографом С7-19 (временное разрешение приемного тракта менее 1 нс). Часть излучения от фильтра отводится на измеритель энергии OPHIR, для контроля энергии генерируемых цугов импульсов. Цифровая камера фотографирует

осциллограммы, которые сохраняются на ПК.

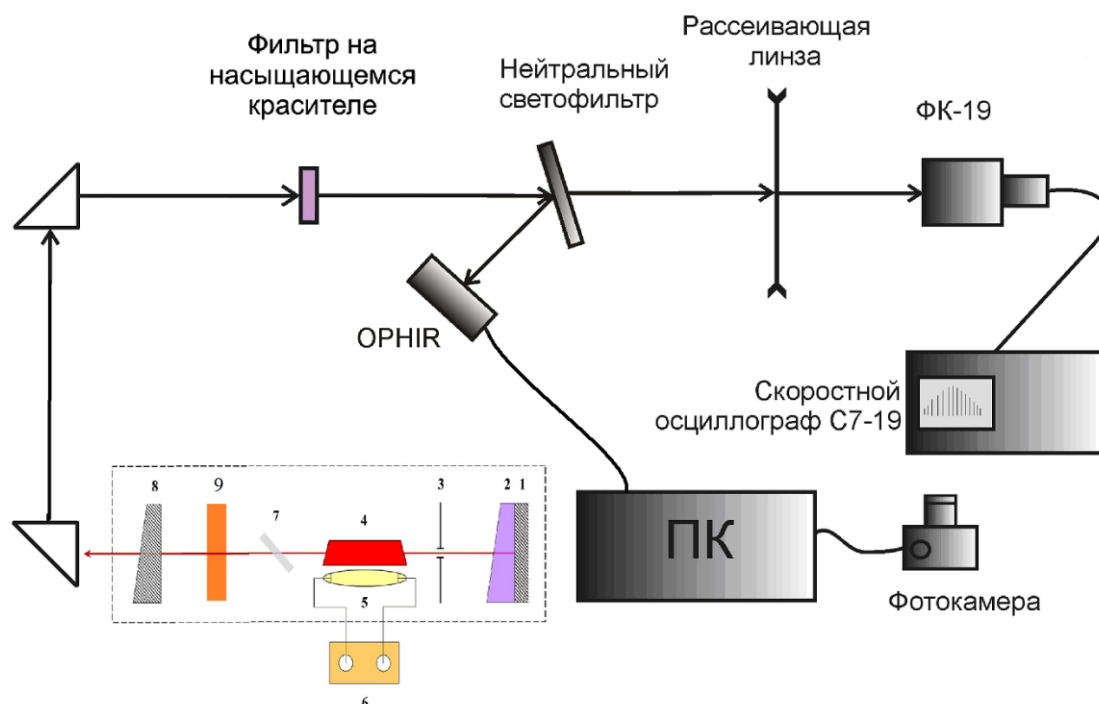


Рис. 4.5. Схема экспериментальной установки для регистрации цуга пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего элемента.

§4.4. Изменение генерируемых наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего нелинейного элемента

4.4.1. Изменение формы и длительности генерируемых импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS или монокристаллической пластинки GaAs

На рис. 4.6а и 4.7а показаны типичные импульсы, генерируемые наносекундным $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазером на длине волны 1080 нм без дополнительных нелинейных элементов в резонаторе. Энергия одного импульса $E \approx 14$ мДж. Характерная длительность (ширина на половине максимальной интенсивности) генерируемых в режиме модуляции добротности импульсов составляет 14 нс. Однако, видна их модуляция, которая обусловлена характерным для такого лазера процессом самосинхронизации мод [147], потому что активный элемент выполняет роль как усилителя, так и нелинейного поглотителя. Это приводит к сильной изрезанности генерируемого лазерного импульса (представленного на рис. 4.6а и 4.7а) -

периодической модуляции с периодом T , согласующимся со временем прохода светового импульса двойной длины резонатора. На осциллограмме наблюдаются эквидистантные пики интенсивности, расстояние между которыми соответствует аксиальному периоду лазера $T = \frac{2 \cdot (L - l + l \cdot n)}{c} \approx 6,7$ нс.

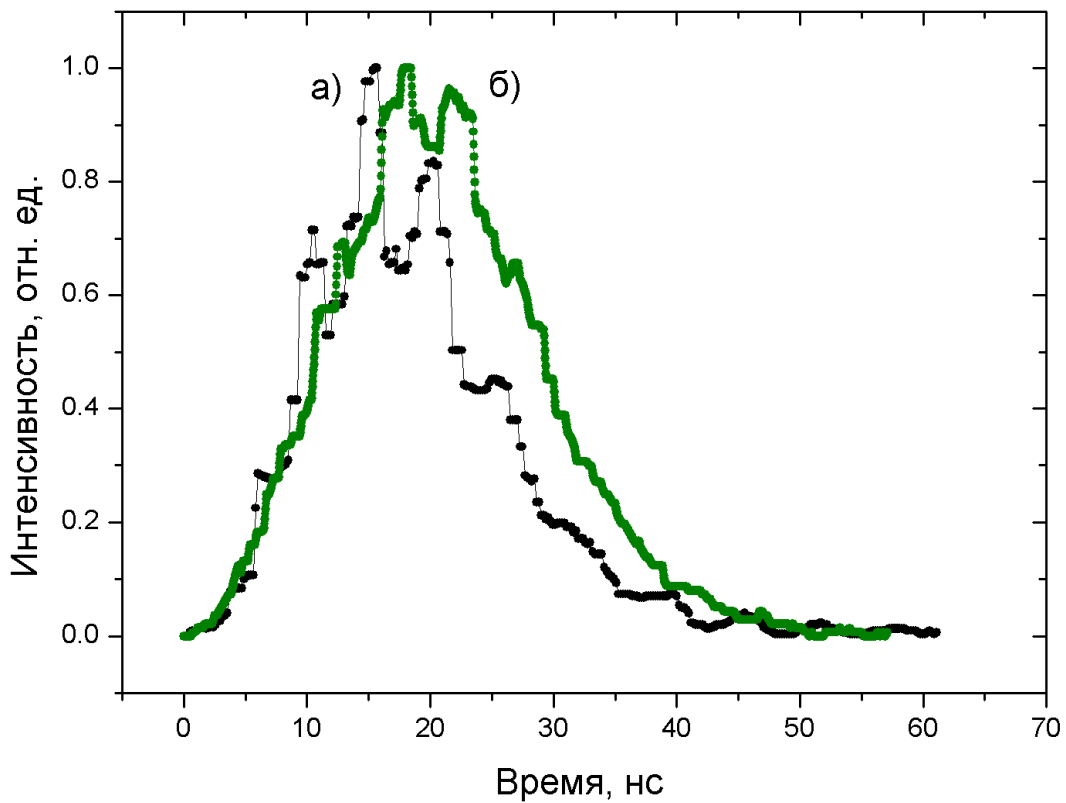


Рис. 4.6. Импульсы, генерируемые наносекундным $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазером: а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с 10 мм кюветой с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 в резонаторе.

При помещении в резонатор наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазера кюветы толщиной 10 мм с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 (концентрация 10^{18} см^{-3}) модуляция импульсов не исчезала полностью, но глубина модуляции существенно уменьшалась (рис. 4.6б). В этом случае происходило частичное (неполное) подавление самосинхронизации мод. Достигнуть полного подавления процесса самосинхронизации мод путем увеличения концентрации квантовых точек в кювете не удалось, так как для используемых квантовых точек CdSe/ZnS невозможно создать коллоидный раствор в гексане концентрацией более 10^{18} из-за предела растворимости. Подавление модуляции сопровождалось увеличением длительности импульса примерно в 1,2 раза (рис. 4.6а, б). Энергия генерируемого лазерного импульса при помещении кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в резонатор составляла $E = 1,2$ мДж, то есть наблюдалось уменьшение энергии в 12 раз по сравнению с первоначальным импульсом.

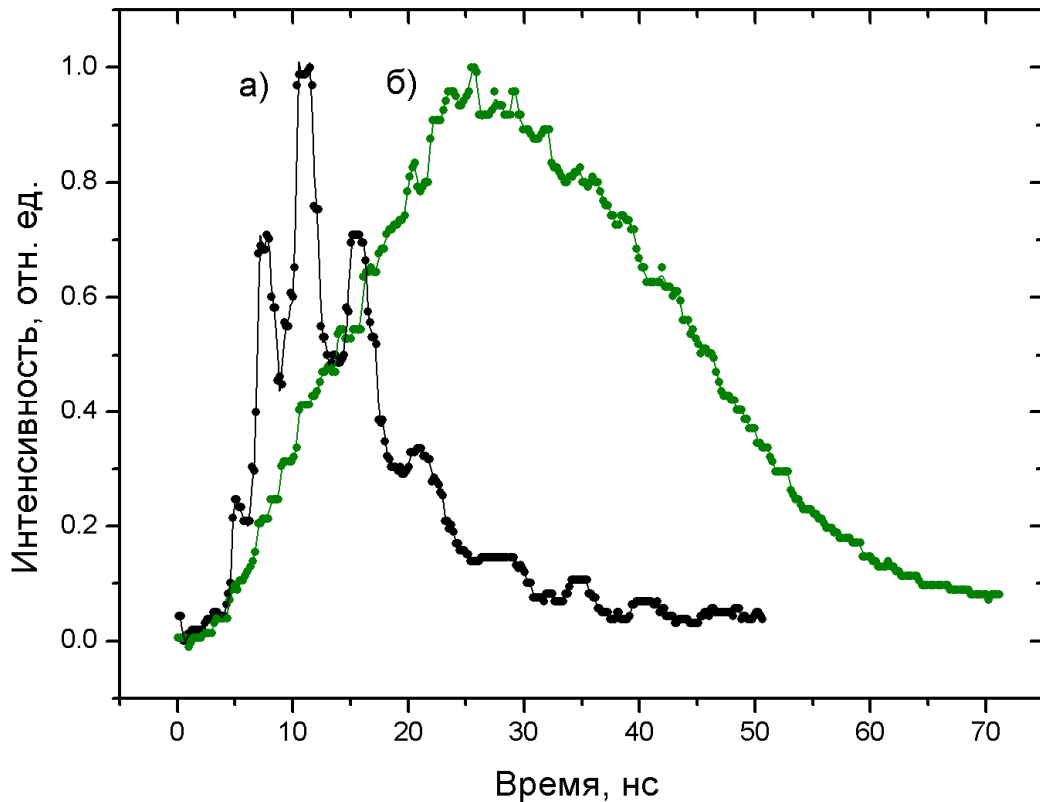


Рис. 4.7. Импульсы, генерируемые наносекундным $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазером: а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с пластинкой GaAs в резонаторе.

При помещении внутрь резонатора наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазера нелинейного элемента полупроводниковой монокристаллической пластинки GaAs толщиной 0,45 мм на осциллограммах было обнаружено полное подавление модуляции импульса (сглаживание его формы) - рис. 4.7б. На рис. 4.7б видно, что импульс, генерируемый лазером с дополнительным нелинейным элементом в резонаторе, полностью сглажен относительно импульса, генерируемого лазером без дополнительного нелинейного элемента. Сглаживание формы импульса можно объяснить подавлением процесса самосинхронизации продольных мод в активном элементе наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера. Сглаживание лазерных импульсов сопровождалось значительным увеличением их длительности примерно в 3 раза (рис. 4.7а, б). Энергия генерируемого импульса при помещении в резонаторе пластинки GaAs толщиной 0,45 мкм составляла $E = 0,9$ мДж, то есть по сравнению с энергией импульса, генерируемого лазером без нелинейного элемента в резонаторе, наблюдается уменьшение энергии примерно в 16 раз. Получить генерацию при использовании пластинки GaAs толщиной 0,57 мм не удалось из-за возросшего порога генерации.

Наблюдаемые изменения формы и длительности наносекундного импульса $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера, по-видимому, можно объяснить включением дополнительной отрицательной обратной связи, обусловленной двухфотонным поглощением при внесении внутрь резонатора

нелинейных полупроводниковых элементов. Внутри резонатора лазера из-за больших значений электрического поля становится эффективным процесс двухфотонного возбуждения оптических переходов в монокристалле GaAs и в квантовых точках CdSe/ZnS. С ростом интенсивности возбуждающих импульсов нелинейно растет доля двухфотонно поглощенного излучения.

Добротность лазера Q связана с отношением энергии W , запасенной в резонаторе за период, к суммарной мощности потерь на излучение, рассеяние и поглощение в резонаторе P как $Q = \frac{\omega_0 W}{P}$, где ω_0 - циклическая частота генерации. Чем меньше потери энергии в контуре, тем выше добротность лазера. Уменьшение амплитуды и увеличение длительности генерируемого наносекундного лазерного импульса при помещении двухфотонно поглощающего нелинейного элемента в резонатор объяснялось тем, что двухфотонное поглощение оказывает заметное влияние на динамику формирования импульсов. С ростом двухфотонного поглощения настолько, что потери в системе компенсируют усиление, добротность резонатора лазера Q уменьшается и интенсивность импульса перестает нарастать прежним образом. Однако, с добротностью Q также связана спектральная ширина генерации $\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q}$, которая таким образом увеличивается с ростом двухфотонного поглощения. Это приводит к увеличению длительности генерируемых $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазером наносекундных импульсов.

Зарегистрированное изменение формы лазерного импульса - частичное или полное сглаживание периодической модуляции при помещении в резонатор $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера двухфотонно поглощающего нелинейного элемента объяснялось тем, что двухфотонное поглощение является зависящим (увеличивающимся) от интенсивности возбуждения процессом. При помещении образцов в резонатор происходящее в них двухфотонное поглощение приводит к дополнительной отрицательной обратной связи. Характерной особенностью отрицательной обратной связи является то, что потери увеличиваются с ростом интенсивности излучения. Поэтому пиковые участки генерируемых наносекундных импульсов усиливаются слабее, чем менее интенсивные. Таким образом, одним из следствий отрицательной обратной связи в лазерах на $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ является обнаруженное сглаживание генерируемых наносекундных импульсов - подавление процесса самосинхронизации продольных мод [151].

По-видимому, двухфотонное поглощение в квантовых точках CdSe/ZnS происходит не так интенсивно, как в пластине GaAs из-за меньших значений коэффициента двухфотонного поглощения, что и объясняет не полное подавление модуляции интенсивности (процесса самосинхронизации мод) при помещении кюветы с квантовыми точками в резонатор

наносекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера.

4.4.2. Численный расчет генерируемых наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера при помещении в резонатор нелинейного элемента отрицательной обратной связи

Для объяснения полученных экспериментальных результатов был проведен расчет влияния отрицательной обратной связи (нелинейного двухфотонного поглощения) в резонаторе лазера на динамику формирования лазерных импульсов. Расчет проводился с использованием численных методов и с учетом реальных параметров лазера и нелинейных полупроводниковых элементов в резонаторе. Используемая флуктуационная модель количественно описывает модуляцию лазерных флуктуаций в твердотельных лазерах [154]. Основой модели является предположение о том, что в результате нелинейного воздействия поглотителя из большого числа флуктуационных выбросов интенсивности, существующих в резонаторе к началу процесса усиления, выделяется и усиливается самый большой выброс, а остальные подавляются. В уравнениях учитывались три главных фактора. Во-первых, эффект генерации, с которого начался процесс излучения; во-вторых, действие нелинейного элемента; в-третьих, потери на зеркалах резонатора [154].

Для описания формирования наносекундного лазерного импульса использовалась система балансных уравнений. Если не учитывать неравномерность распределения интенсивности излучения по сечению луча, то в приближении мгновенного включения добротности, уравнения для плотности потока фотонов в резонаторе F и плотности населенности N имеют вид [84]:

$$\frac{\partial F}{\partial t'} = \tau_0 BNF - F - \gamma F^2 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t'} = -\tau_0 BNF \quad (4.2)$$

Здесь t' — безразмерное время, для которого выполняется соотношение $t' = t/\tau_0$, где τ_0 характеризует *линейные* потери излучения за счет отражении от зеркала за один проход, и описывает линейное поглощение в активной среде лазера и в среде с нелинейным поглотителем. $B = \frac{\sigma \nu}{\chi}$ — коэффициент Эйнштейна для индуцированного поглощения или излучения, где σ — поперечное сечение индуцированного перехода, ν — скорость света в среде, χ — коэффициент заполнения [155]. Первый член системы уравнений (4.1-4.2) $\tau_0 BNF$ описывает

усиление излучения в активной среде. Последний член первого уравнения системы (7) γF^2 соответствует нелинейному поглощению (описывает нелинейные потери в резонаторе) обусловленному только двухфотонными межзонными переходами: $\gamma = \frac{\beta d v^2 \tau_0}{2 \chi^2 l}$ [155], где β - коэффициент двухфотонного поглощения, d – толщина образца, l – длина активного элемента.

Систему балансных уравнений (4.1-4.2) удобно решать с использованием безразмерных переменных x и y , которые можно ввести следующим образом:

$$x = \tau_0 B F \quad (4.3)$$

$$y = \tau_0 B N \quad (4.4)$$

Тогда исходная система уравнений (4.1-4.2) примет следующий вид:

$$\frac{\partial x}{\partial t'} = xy - x - Kx^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t'} = -xy \quad (4.6)$$

где K - коэффициент нелинейных потерь, равный $K = \frac{\gamma}{\tau_0 B} = \frac{\beta d v}{2 \chi l \sigma}$

Рассмотренные уравнения соответствуют выражениям, описывающим нелинейную фазу формирования моноимпульса во флуктуационной модели с учетом процесса снятия инверсной населенности. Формирование моноимпульсного режима во флуктуационной модели происходит к концу нелинейной фазы [155].

Рассмотрим результаты, которые получаются при формировании наносекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ лазера в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS или пластине арсенида галлия. Наносекундные импульсы лазера, как видно из рис. 4.8а и 4.9а, имеют изрезанную форму за счет процесса самосинхронизации мод. Каждый из наблюдаемых пиков генерируемых импульсов можно аппроксимировать гауссовой формой. Для каждого из описанных пиков был произведен отдельный расчет¹ в рамках теоретической модели, приведенной выше - кривые, полученные в результате численного анализа согласно системе уравнений (4.5-4.6), приведены на рис. 4.8а и рис. 4.9а (сплошные синие кривые). Полученные аппроксимации пиков интенсивности (сплошные желтые кривые) и их огибающая для введения в резонатор пластины арсенида галлия (сплошная зеленая кривая) представлены на

¹Расчет проведен В.Н. Манцевичем.

рис. 4.8б (для раствора квантовых точек CdSe/ZnS) и рис. 4.9б (для пластины арсенида галлия). Учет процессов генерации отдельных пиков импульсов дает хорошее согласие с экспериментом.

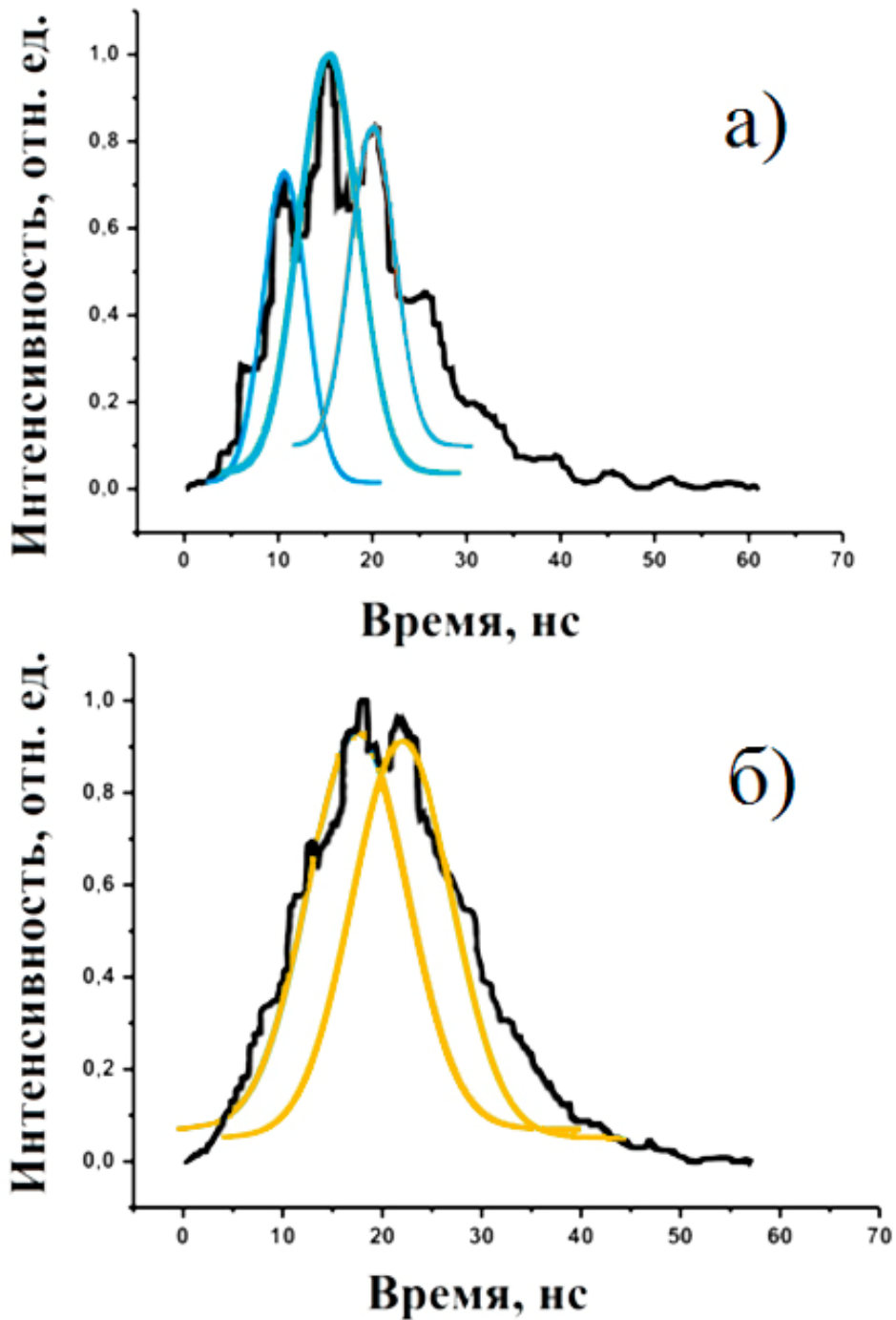


Рис. 4.8. Аппроксимации отдельных пиков интенсивности (синие и желтые кривые) импульсов, генерируемых наносекундным $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазером: а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с кюветой с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в резонаторе.

Используя полученную систему балансных уравнений (4.5-4.6) можно из экспериментальных данных получить коэффициент двухфотонного поглощения. На первом

этапе расчета определялись начальные условия x_0 и y_0 , при которых происходит формирование генерируемого лазером импульса с параметрами, соответствующими экспериментальной кривой на рисунках 8а и 9а без двухфотонного поглощения в нелинейном элементе в резонаторе. Для этого проводилось численное моделирование процесса формирования импульса с помощью системы уравнений (4.5-4.6) без учета нелинейного поглощения ($K = 0$) - синие кривые на рис. 4.8а и 4.9а. С помощью этих кривых были определены следующие начальные значения $x_0 \approx 0,0002$ и $y_0 \approx 1,25$, которые позволили получить длительность линии, соответствующую экспериментальной. Используя подобранные значения параметров x_0 и y_0 , численный расчет повторялся с учетом нелинейного поглощения в системе и определялся коэффициент нелинейных потерь K , который соответствует формированию импульса с параметрами экспериментальных кривых, приведенных на рисунках 8б и 9б (желтые кривые).

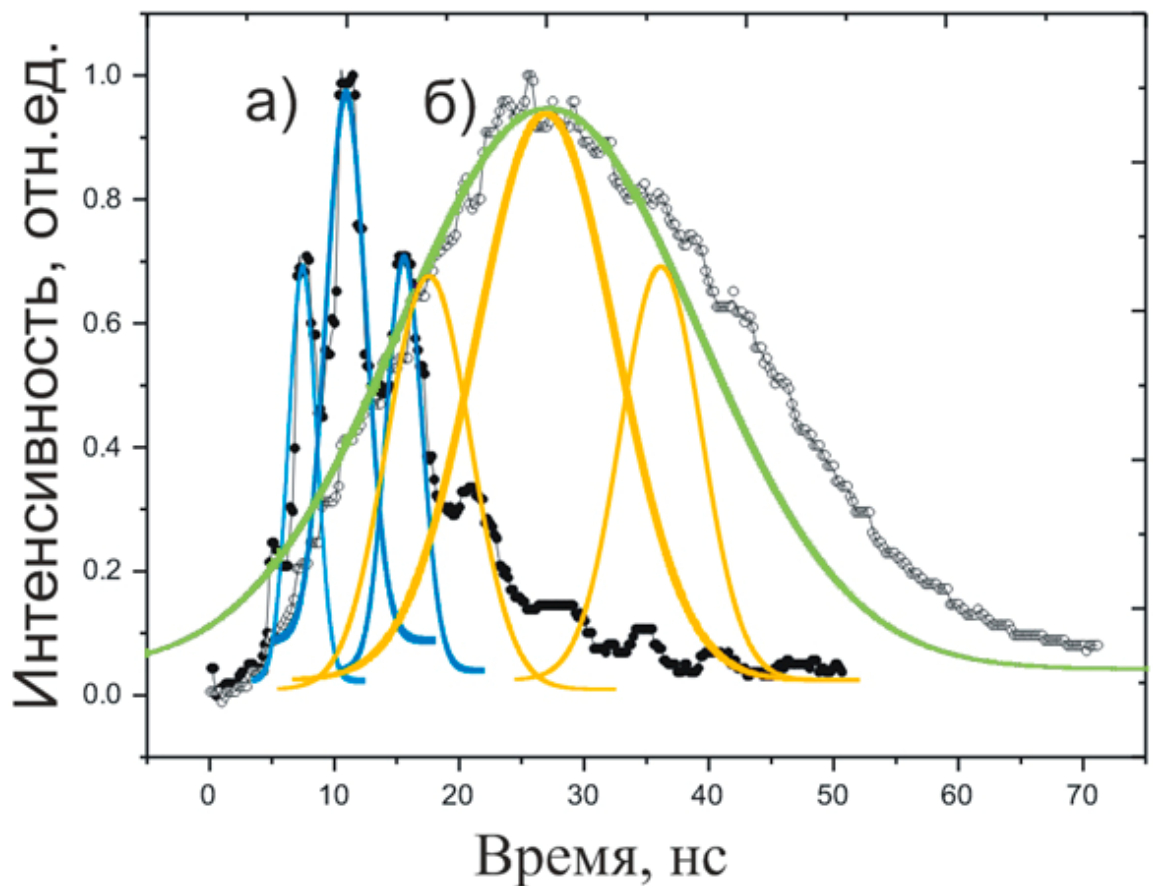


Рис. 4.9. Аппроксимации отдельных пиков интенсивности (синие и желтые кривые) импульсов, генерируемых наносекундным $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазером, и их огибающая (зеленая кривая): а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с пластинкой GaAs в резонаторе.

Далее сравнивались аппроксимации, полученные в результате численного анализа

(сплошные желтые кривые), с экспериментальными данными (черные кривые), приведенными на рисунках 8б и 9б. Коэффициент нелинейных потерь, вычисленный в результате сопоставления экспериментальных данных и результатов численного моделирования, оказался приближенно равным для введенных в резонатор лазера нелинейных двухфотонно поглощающих элементов: коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ $K \approx 2,6$, монопластины GaAs $K \approx 18$. Данные значения являются приблизительными за счет приближенной аппроксимации отдельных пиков экспериментальных кривых. Результаты расчетов на основе флуктуационной модели можно качественно сопоставить с вычислениями, проведенными для кристалла KDP [149]: рассчитанный коэффициент нелинейных потерь для него составлял $K \approx 10$, что согласуется по величине с полученными значениями K для коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS и объемного арсенида галлия.

Из полученных значений K были определены приближенные значения коэффициентов двухфотонного поглощения β , так как $K = \frac{\beta cd}{2\chi n \sigma l}$, где χ - коэффициент заполнения, σ - поперечное сечение индуцированного перехода, n - показатель преломления среды, c - скорость света, l - длина активного элемента, d - толщина образца. Таким образом, $\beta = \frac{K \cdot 2\chi \sigma l n}{cd}$.

При известных значениях $\chi \sim 1$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $l = 10 \text{ см}$, $n_{\text{GaAs}} = 3,3$, $n_{\text{КТ}} = 1,5$, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$, $K_{\text{GaAs}} \approx 18$ и $K_{\text{КТ}} \approx 2,6$ экспериментальные данные сходятся с теоретическим расчетом при: $\beta_{\text{GaAs}} \sim (0,1 \pm 0,04) \frac{\text{см}}{\text{МВт}}$ и $\beta_{\text{КТ}} \sim (0,3 \pm 0,1) \frac{\text{см}}{\text{ГВт}}$. Эти значения в пределах ошибки соответствуют известным коэффициентам двухфотонного поглощения для объемного арсенида галлия [156] и согласуются с литературными данными [79] и найденными для коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в п. 3.3.3.3.

§4.5. Изменение генерируемых цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего нелинейного элемента

4.5.1. Изменение формы огибающей и количества генерируемых импульсов цуга $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS или монокристаллической пластинки GaAs

Пример осциллограммы цуга импульсов, генерируемого $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазером, представлен на рис. 4.10. Длина волны генерации $\lambda = 1064$ нм. Генерируемое излучение $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера представляет собой цуг импульсов длительностью 30-35 пс, расстояние между которыми соответствует аксиальному периоду $T = \frac{2 \cdot (L - l + l \cdot n)}{c} = 6,9$ нс. Цуг состоит из 20-30 импульсов и имеет симметричную огибающую (рис. 4.10). Энергия генерируемого цуга импульсов $E \approx 1,5$ мДж.

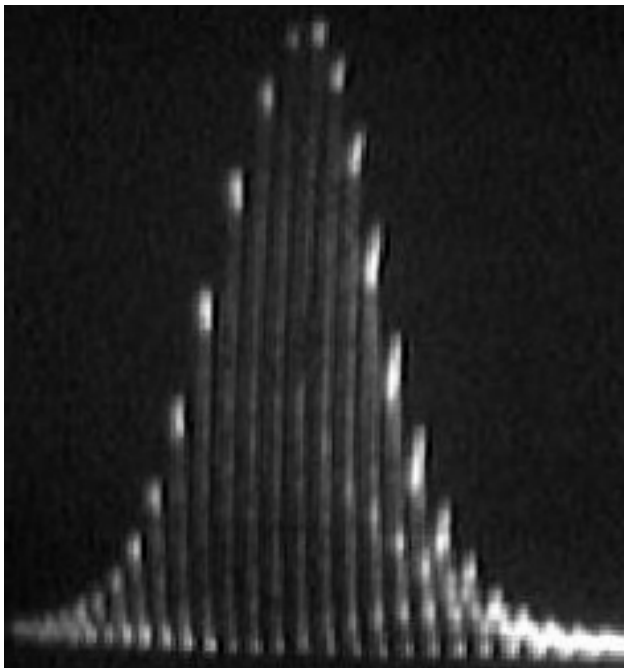


Рис. 4.10. Осциллограмма цуга пикосекундных импульсов, генерируемого $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазером без нелинейного элемента в резонаторе.

В данной части работы были проведены эксперименты по реализации эффекта ограничения интенсивности генерируемых пикосекундных импульсов цуга $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор двухфотонно поглощающего полупроводникового элемента. Согласно формуле (3.6), при условии $\beta z S_0 \gg 1$ уровень ограничения не зависит от интенсивности падающего излучения S_0 и обратно пропорционален толщине z и коэффициенту двухфотонного поглощения β образца.

Использование кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ концентрацией $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ толщиной 2 мм внутри резонатора пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера приводило к симметричному изменению формы генерируемого цуга импульсов за счет нелинейного поглощения центральных импульсов, как показано на рис. 4.11. Для генерируемых импульсов низкой энергии не происходит существенного нелинейного уменьшения амплитуды при внесении в резонатор лазера коллоидного раствора квантовых точек КТЗ CdSe/ZnS. При увеличении энергии генерируемых импульсов при внесении в резонатор кюветы с квантовыми точками КТЗ CdSe/ZnS происходит нелинейное уменьшение соответствующих импульсов. Для центральных импульсов цуга наибольшей энергии проявляется тенденция к ограничению энергии генерируемых лазерных импульсов.

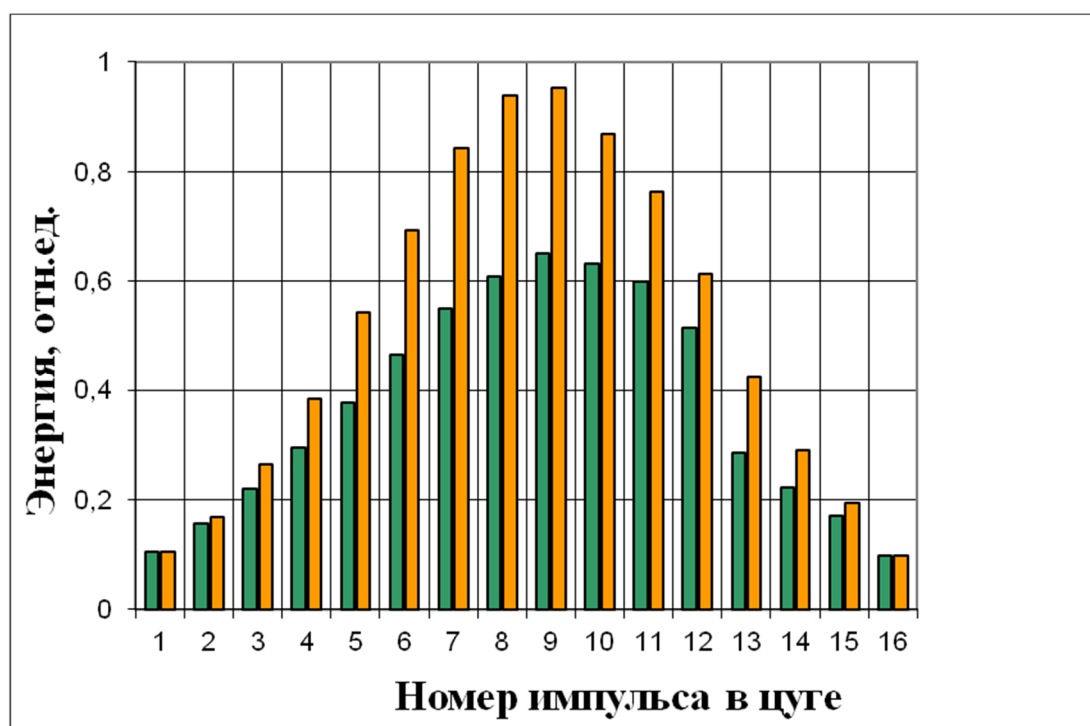


Рис. 4.11. Распределение энергии по импульсам в цуге $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера: без нелинейного элемента в резонаторе (желтый), с 2 мм кюветой с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS КТЗ концентрацией 10^{18} см^{-3} (зеленый) в резонаторе.

Измерения цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при наличии в резонаторе коллоидного раствора CdSe/ZnS КТЗ проводились и с кюветой толщиной 10 мм при трех различных концентрациях $n \approx 10^{16}, 10^{17}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4.12). Эффект нелинейного уменьшения амплитуды оказался тем ярче выражен, чем выше концентрация n квантовых точек в гексане (рис. 4.12б-г), так как с повышением концентрации увеличивается коэффициент двухфотонного поглощения β ; и чем больше толщина кюветы z (рис. 4.11 и 4.12г), так как это приводит к увеличению безразмерного параметра $\beta z S_0$. Наблюдается и увеличение количества

пикосекундных импульсов цуга, оно тем больше, чем выше концентрация квантовых точек CdSe/ZnS в гексане. Для максимальной концентрации квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в кювете толщиной 10 мм увеличение длительности цуга составило около 9 нс, что превысило аксиальный период 6,9 нс (рис. 4.12 г).

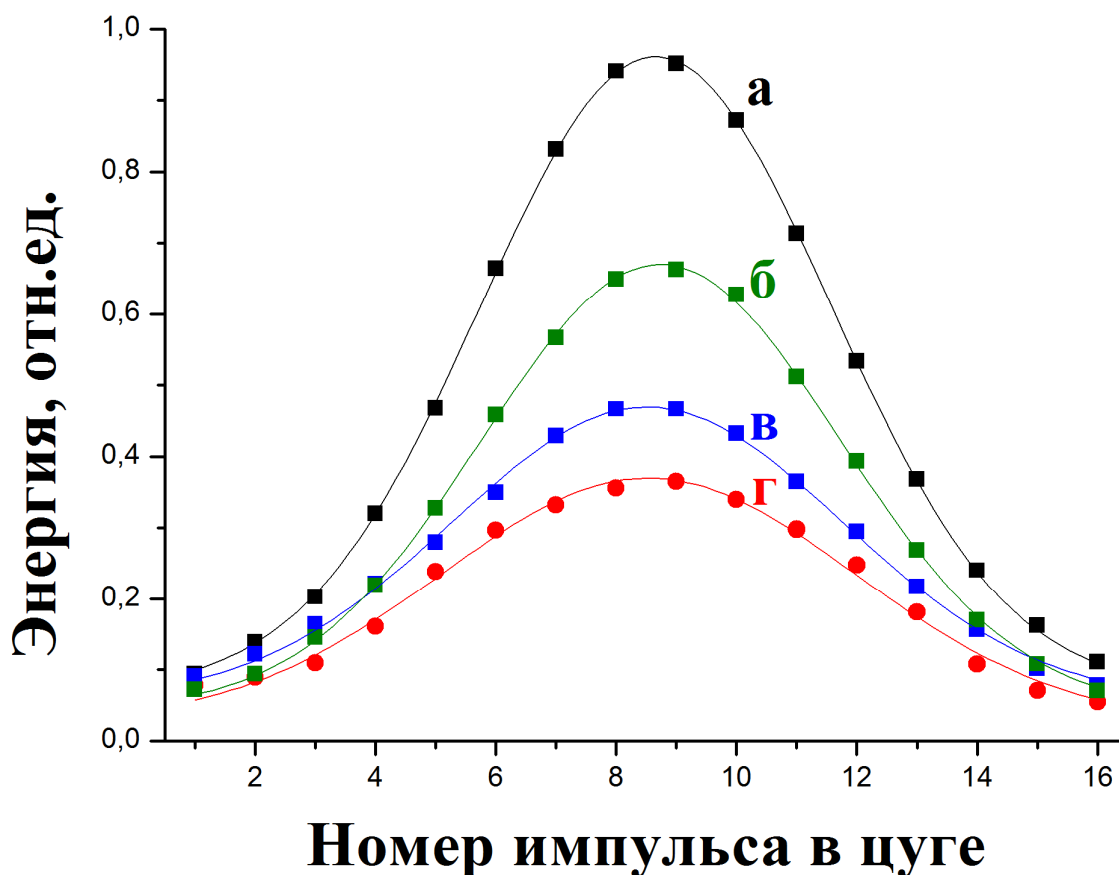


Рис. 4.12. Распределение энергии по импульсам в цуге $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера в зависимости от концентрации коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS КТ3 в кювете толщиной 10 мм: без нелинейного элемента в резонаторе (а), с кюветой с коллоидным раствором концентрацией 10^{16} см^{-3} (б), 10^{17} см^{-3} (в), 10^{18} см^{-3} (г). Сплошные линии - огибающие цугов импульсов.

Эксперимент по помещению внутрь резонатора пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS был проведен также с кюветой с квантовыми точками КТ1. Для данного образца также был зарегистрирован эффект нелинейного уменьшения интенсивности, однако он был выражен менее ярко, чем для квантовых точек КТ3, так как из-за отстройки частоты генерации от максимума спектра пропускания квантовых точек КТ1 (рис. 2.6) происходило двухфотонное возбуждение меньшего числа квантовых точек в области резонанса.

Осциллограмма цуга импульсов пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера, полученного при

внесении в резонатор пластинки монокристаллического GaAs толщиной 0,57 мм, представлена на рис. 4.13. Относительно типичного цуга пикосекундных импульсов, генерируемого $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазером без нелинейного элемента в резонаторе (рис. 4.10) наблюдалось значительное увеличение числа пикосекундных импульсов в цуге и ярко выраженная асимметрия формы цуга импульсов. Увеличение числа пикосекундных импульсов в цуге приводило к увеличению длительности цуга вдвое. В асимметрии формы цуга импульсов видна тенденция к выравниванию интенсивности генерируемых импульсов. Однако достичь полного эффекта ограничения при используемых образцах и параметрах $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера не удалось. По-видимому, для этого требуются большие толщины образца GaAs, при которых порог генерации превышает возможности используемого блока питания лазера, так как оптимальный режим работы лазера достигается на пороге генерации, а при внесении внутрь резонатора дополнительного нелинейного элемента порог генерации возрастает. Энергия генерируемого цуга пикосекундных импульсов при помещении в резонаторе пластинки GaAs толщиной 0,57 мм составила $E = 0,2$ мДж, то есть по сравнению с энергией цуга, генерируемого лазером без нелинейного элемента в резонаторе, наблюдается уменьшение энергии цуга примерно в 8 раз. При внесении в резонатор пластинки GaAs толщиной 0,45 мм изменения были аналогичными, но менее значительными.

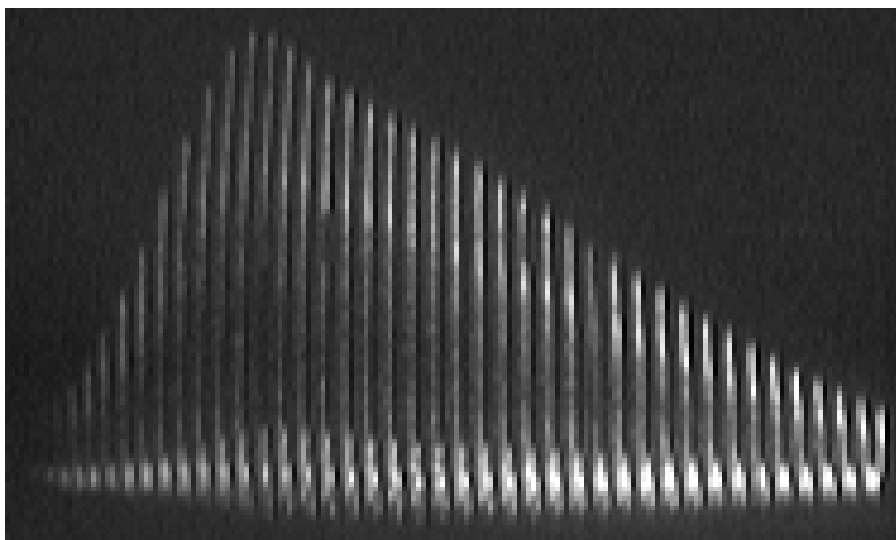


Рис. 4.13. Осциллограмма цуга пикосекундных импульсов, генерируемого $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазером с пластинкой GaAs в резонаторе.

Возникновение двухфотонного поглощения в нелинейном элементе подтверждается эффективной фотолюминесценцией пластины монокристаллического арсенида галлия и коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS, установленных внутри резонатора. На рис. 4.14 представлены спектры фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS KT1, установленных внутри резонатора $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера. Эффективная фотолюминесценция свидетельствует о

наличии в квантовых точках CdSe/ZnS значительного числа свободных носителей на нижнем электронном уровне $1S(e)$. При резонансном возбуждении экситонного перехода в области прозрачности такой процесс может быть обусловлен только двухфотонным поглощением в полупроводниковых образцах. Следует также отметить, что еще один из возможных нелинейных процессов при помещении полупроводниковых элементов внутрь резонатора — генерация второй гармоники — не наблюдался. Измерения проводились в геометрии на отражение для исключения возможного перепоглощения генерируемого излучения, однако, характерного пика на длине волны 532 нм (второй гармоники Nd^{3+} :YAG-лазера) в спектре фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS не наблюдалось (рис. 4.14).

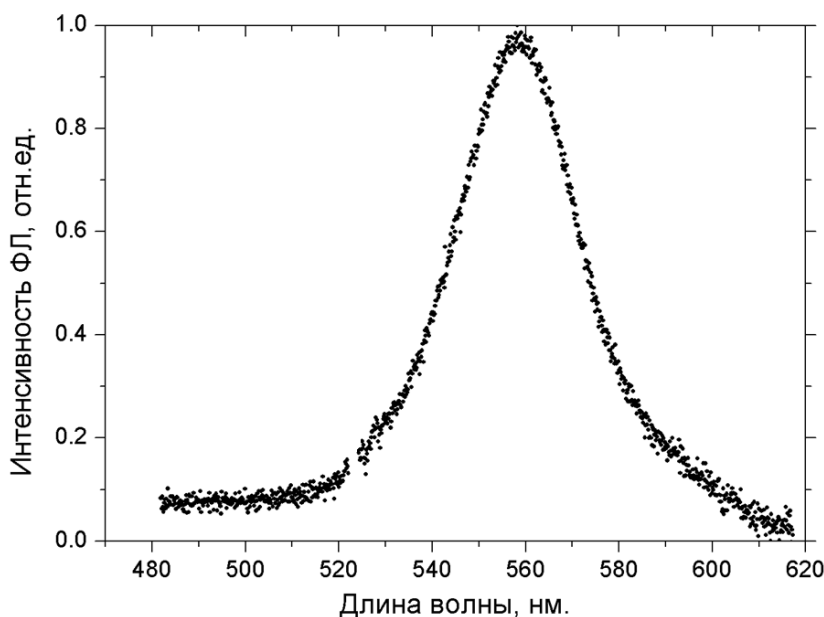


Рис. 4.14. Спектр фотолюминесценции коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS КТ1 при помещении в резонатор Nd^{3+} : $Y_3Al_5O_{12}$ -лазера.

Явления изменения формы (нелинейного уменьшения амплитуды - рис. 4.11 и 4.12) и увеличения числа (рис. 4.12г и 4.13) пикосекундных импульсов Nd^{3+} :YAG-лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, при помещении внутрь резонатора коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS или пластины монокристаллического GaAs можно объяснить следующим. Как было рассмотрено в п. 4.4.1, в силу высоких значений электрического поля внутри резонатора становится эффективным процесс нелинейного (увеличивающегося с интенсивностью) резонансного двухфотонного возбуждения оптических переходов арсенида галлия или коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS, установленных внутри резонатора, и их можно рассматривать как элемент отрицательной обратной связи. Однако, полного выравнивания интенсивностей импульсов в центре цуга не происходит, возможно, из-за недостаточных коэффициента двухфотонного поглощения β или толщины образца z , то есть не

выполняется условие для эффекта ограничения $\beta z S_0 \gg 1$. Это объясняет не полное выравнивание интенсивности генерируемых пикосекундных импульсов цуга при помещении пластины монокристаллического GaAs в резонатор $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера (рис. 4.13). Таким образом, можно говорить о достижении частичного ограничения пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

4.5.2. Численный расчет генерируемых цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера при помещении в резонатор нелинейного элемента отрицательной обратной связи

Для численного моделирования процессов генерации пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера с дополнительным элементом отрицательной обратной связи (при введении в резонатор пластинки GaAs или кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS) был использован теоретический расчет на основании полной флуктуационной модели [154]. Для необходимых в данной работе целей можно ограничиться упрощенной моделью описания твердотельных лазеров с пассивной синхронизацией мод, которая не будет учитывать величину, характеризующую флуктуации шумового излучения, из которого развивается лазерное излучение, и нелинейные потери в насыщающемся поглотителе, которые существенно снижаются при высоких интенсивностях поля излучения, а также конечную скорость накачки [154].

Моделирование процесса формирования пикосекундных импульсов требует добавления во второе уравнение системы балансных уравнений (4.6) еще одного слагаемого σ , величина которого мала по сравнению с другими членами, но при этом позволяет учесть кинетические члены, которыми можно было пренебречь при описании процессов генерации наносекундных импульсов [149]. Кроме того, перед первым слагаемым во втором уравнении (4.6) оказывается необходимым учесть коэффициент 2, который не проявлялся при описании наносекундных импульсов из-за пренебрежения малыми в этом случае слагаемыми. Тогда система уравнений принимает вид:

$$\frac{\partial x}{\partial t'} = xy - x - Kx^2 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t'} = -2xy + \sigma \quad (4.8)$$

На рис. 4.15а представлен рассчитанный¹ с помощью системы балансных уравнений (4.7-4.8) цуг импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера без внесенных в него нелинейных элементов,

форма которого соответствует генерируемому цугу пикосекундных импульсов (рис. 4.10). При учете нелинейности пластинки GaAs (рис. 4.15б) наблюдается характерная (аналогичная наблюдаемой в эксперименте - рис. 4.13) асимметрия формы цуга импульсов с частичным ограничением интенсивности импульсов. При этом расчетная длительность цуга импульсов при введении нелинейности (пластинки GaAs) в резонатор возрастает примерно в 2 раза за счет увеличения числа отдельных пикосекундных импульсов (рис. 4.15а, б), что также согласуется с полученными экспериментальными результатами (рис. 4.10, 4.13).

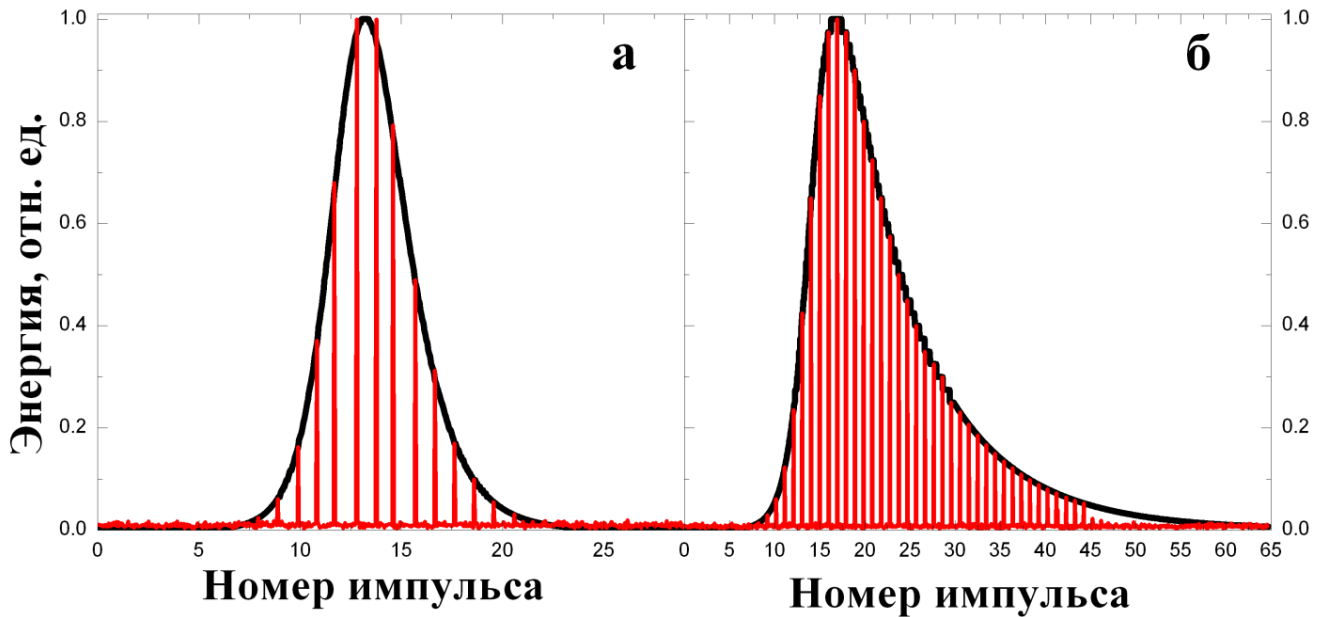


Рис. 4.15. Рассчитанная форма цуга пикосекундных импульсов, генерируемых $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазером: а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с пластинкой GaAs в резонаторе.

Численное решение заданной системы балансных уравнений (4.7-4.8) при помещении в резонатор пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS показано на рис. 4.16. При внесении в резонатор лазера квантовых точек CdSn/ZnS наблюдается нелинейное уменьшение энергии генерируемых пикосекундных импульсов (рис. 4.16б) относительно генерируемых без дополнительной отрицательной связи в резонаторе (рис. 4.16а). Кроме того, при этом длительность цуга импульсов увеличивается примерно на 8 нс как показано сплошными линиями на рис. 4.16а и 4.16в, что также согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4.12а, г). Таким образом, при внесении в резонатор пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера нелинейных элементов: двухфотонно поглощающих кюветы с квантовыми точками CdSn/ZnS или пластины монокристаллического арсенида галлия, описание в рамках используемой полной флуктуационной модели с помощью системы балансных уравнений (4.7-4.8) также хорошо согласуется с экспериментальными

результатами.

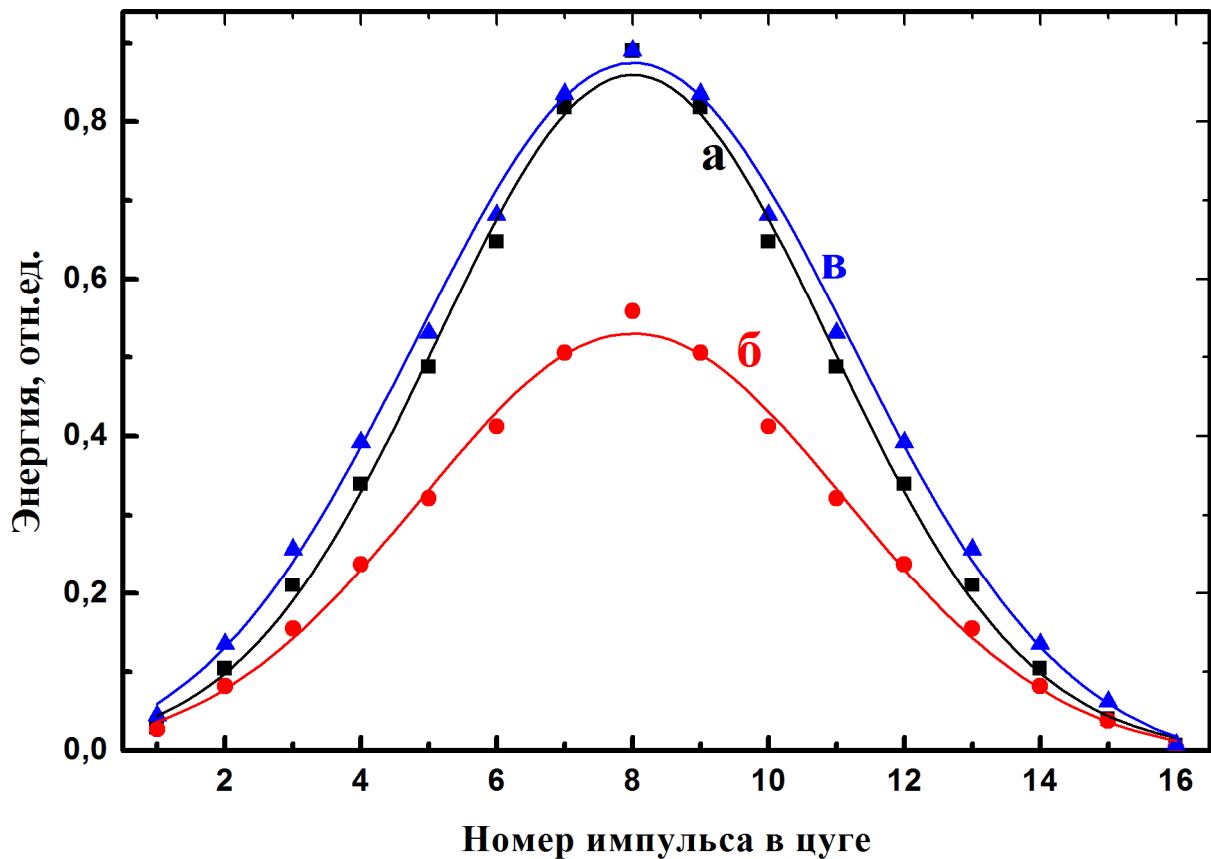


Рис. 4.16. Рассчитанная форма цуга пикосекундных импульсов, генерируемых $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазером: а) без нелинейного элемента в резонаторе, б) с кюветой с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в резонаторе, в) с кюветой с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в резонаторе (нормированный график).

В п. 4.5.1 предполагалось, что экспериментально достичь полного ограничения энергии генерируемых импульсов не удалось, по-видимому, из-за того, что для этого требуются большие величины вносимых нелинейностей, превышающие возможности используемого блока питания $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера. Для проверки данного предположения в рамках полной флуктуационной модели были проведены численные решения системы балансных уравнений (4.7-4.8) для помещения в резонатор $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера двухфотонно поглощающих нелинейностей с большими, чем использованные в эксперименте коэффициентами нелинейных потерь K . На рис. 4.17 представлены рассчитанные формы цугов пикосекундных импульсов, генерируемых $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазером без дополнительной отрицательной связи в резонаторе ($K = 0$), с учетом двухфотонного поглощения в пластинке арсенида галлия ($K = 18$), а также для коэффициентов нелинейных потерь $K = 120$ и $K = 1000$.

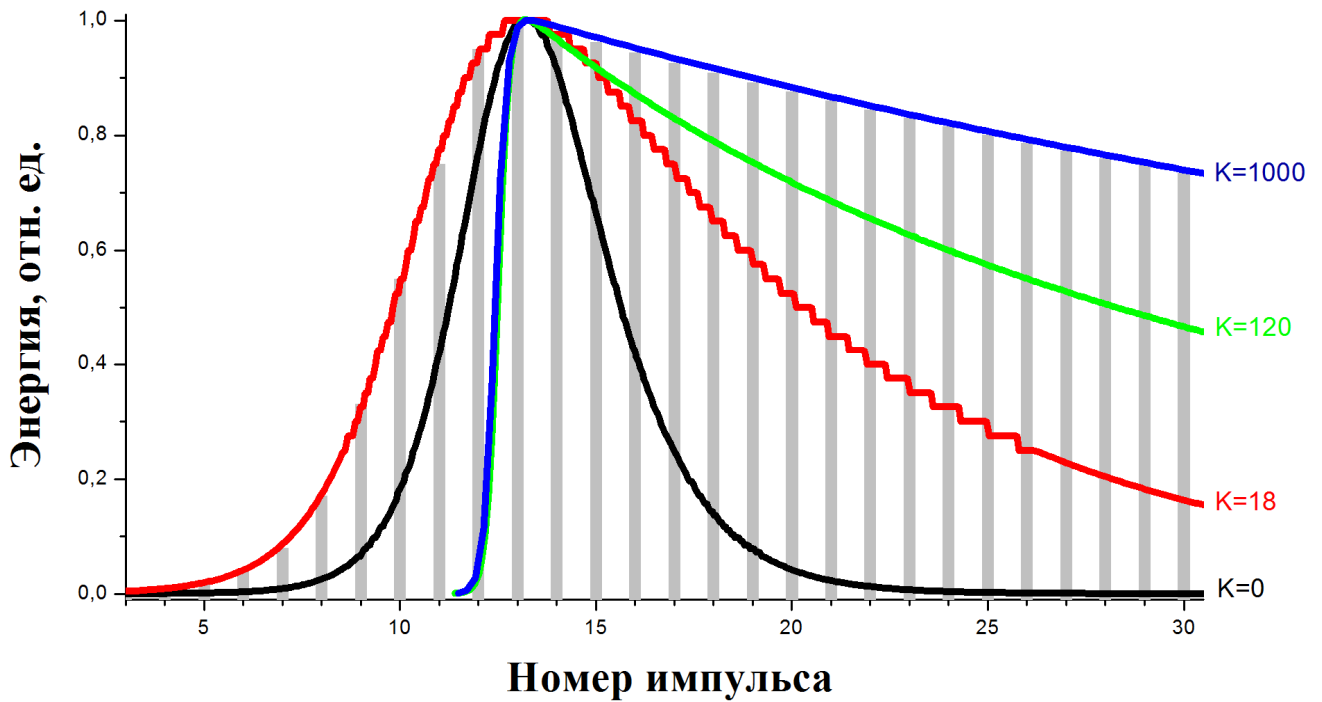


Рис. 4.17. Рассчитанная форма цугов пикосекундных импульсов, генерируемых $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазером при различных величинах коэффициента нелинейных потерь в резонаторе K .

Проведенное теоретическое моделирование процесса генерации цугов пикосекундных импульсов $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера при больших параметрах нелинейного поглощения ($K = 120$ и $K = 1000$) подтвердило, что с ростом коэффициента нелинейных потерь K еще сильнее увеличивается количество генерируемых пикосекундных импульсов цуга $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазера, а также усиливается асимметрия формы огибающей цуга. Распределение энергии во второй части генерируемого цуга импульсов становится все более равномерным (огибающая становится прямолинейной для $K = 1000$) - энергии соседних импульсов практически выравниваются (соседние импульсы отличаются на 2%). Таким образом, с помощью численного решения системы балансных уравнений (4.7-4.8) показана возможность достижения эффекта ограничения при увеличении величины нелинейности в резонаторе $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

Заключение

Выявлены физические явления, которые могут быть ответственны за обнаруженные особенности нелинейного поглощения при резонансном одно- и двухфотонном возбуждении основных электронно-дырочных (экситонных) переходов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS мощными импульсами лазера.

I. Резонансное однофотонное возбуждение основного электронно-дырочного (экситонного) перехода.

— Замедление темпа увеличения пропускания и даже уменьшение пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения объяснено доминирующим процессом заполнения основного экситонного перехода (насыщением поглощения) с учетом зависимости времени жизни возбужденного состояния от интенсивности света (может быть объяснено его уменьшением из-за безызлучательной Оже-рекомбинации) в рамках модели насыщения двухуровневой системы в нестационарном случае (резонансное поглощение мощных ультракоротких импульсов света при временах релаксации возбужденного состояния сопоставимых с длительностью возбуждающего импульса).

— Обнаруженная самодифракция френелевского и фраунгоферовского вида луча лазера, прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS, обусловлена формированием для центра лазерного луча канала прозрачности и наведенной диафрагмы, возникающих в результате эффекта заполнения состояний, сопровождающегося поглощением периферийных участков лазерного луча (процессом “обдирания” луча (strip-effect)), и штарковского длинноволнового сдвига экситонного поглощения.

II. Резонансное двухфотонное возбуждение электронно-дырочных (экситонных) переходов.

— Обнаруженное замедление роста двухфотонного поглощения в квантовых точках CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения объяснено помимо влияния двухфотонного поглощения влиянием процесса заполнения состояний в квантовых точках и штарковским сдвигом экситонного перехода наведенным электрическим полем в заряженной квантовой точке.

— Осуществлен метод измерения коэффициента двухфотонного поглощения по трекам фотолюминесценции (по зависимости интенсивности люминесценции от расстояния). Показано, что при этом необходимо учитывать обнаруженное уменьшение интенсивности люминесценции квантовых точек CdSe/ZnS при высоких уровнях возбуждения, которое может быть объяснено процессами заполнения состояний, безызлучательной Оже-рекомбинацией и

штарковским сдвигом экситонного поглощения.

— Осуществлен способ подавления процесса самосинхронизации мод в наносекундном $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазере с модулированной добротностью, сопровождающийся увеличением длительности импульса, за счет установленного внутри резонатора элемента отрицательной обратной связи (двухфотонно поглощающей пластины монокристалла GaAs). Частичное подавление самосинхронизации мод получено при использовании кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в качестве элемента отрицательной обратной связи.

Благодарности

В заключении я хочу выразить искреннюю благодарность и признательность моему научному руководителю Владимиру Самсоновичу Днепровскому за возможность решать интересные задачи и обсуждения полученных результатов. Я хочу поблагодарить сотрудников лаборатории Михаила Виталисовича Краевского и Александра Михайловича Смирнова за помощь при проведении экспериментов и Владимира Николаевича Манцевича за помощь в проведении численных расчетов. И особенно хочу выразить им свою искреннюю признательность за человеческое участие и добрую атмосферу в лаборатории.

Я благодарю Р.М. Аль-Хужейри, D.S. Hieu, T. Wumaier, Т.Ю. Григорьева и А.Р. Канева за помощь в проведении ряда измерений и обработке результатов.

Также я хочу поблагодарить за теплое отношение всех сотрудников кафедры полупроводников.

Список литературы

- [1] Peyghambarian N., Gibbs H.M., Khitrova G., Koch S.W. In Nonlinear Optics: Fundamentals, Materials and Devices / ed. by S. Miyata. – Proc. 5th Toyota Conf. on Nonlinear Optical Materials. – Amsterdam, 1992. – P. 532-536
- [2] Yoffe A.D., Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // Adv. Phys. – 1993. – V. 42. – P. 173-262
- [3] Schmitt-Rink S., Miller D.A., Chemla D.S., Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – № 15. – P. 8113-8125
- [4] Kapon E., Quantum wire lasers // Proc. IEEE. – 1992. – V. 80. – № 1. P. 398-408
- [5] Weigscheider W., Pfeiffer L.N., Dignam M.M., Pinczuk A., West K.W., McCall S.L., Hull R., Lasing from excitons in quantum wires // Phys. Rev. Let. – 1993. – V. 71. – № 24. – P. 4071-4074
- [6] Shimizu A., Ogawa T., Sakaki H., Two-photon absorption spectra of quasi-low-dimensional exciton systems // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 11338-11341
- [7] Glutsch S., Bechstedt F., Wegscheider W., Schedelbeck G., Excitons in T-shaped quantum wires // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56 – № 7. – P. 4108-4114
- [8] Bimberg D., Grudmann M., Ledentsov N., Quantum Dot Heterostructures / Chichester: John Wiley& Sons, 1999. – 338 p.
- [9] Pankove J.I., Optical Processes in Semiconductors / New York: Prentice Hall, 1971. – 422 p.
- [10] Turro N.J. Modern Molecular Photochemistry / Sausalito: University Science Books, 1991. – 628 p.
- [11] Weisbuch C., Vinter B., Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications / Boston: Academic, 1991. – 252 p.
- [12] Ivchenko E.I., Pikus P.E., Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena / Berlin: Springer, 1995. – 386 p.
- [13] Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л., Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // ФТП. – 1982. – Т. 16. – № 7. – С. 1209-1214
- [14] Leonard D., Pond K., Petroff P.M., Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – N 16. – P. 11678-11692
- [15] Brus L., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory // Journal of Physical Chemistry. – 1986. – V. 90. – P. 2555

- [16] Keldysh L.V., Excitons in Semiconductor–Dielectric Nanostructures // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1997 – V. 164. – N 1. – P. 3-12
- [17] Padilha L.A., Neves A.A., Cesar C.L., Barbosa L.C., Cruz C., Recombination processes in CdTe quantum-dot-doped glasses // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 3256-3258
- [18] Kang K.I., McGinnes B.P., Sandalphon, Hu Y.Z., Koch S. W., Peyghambarian N., Mysyrowicz A., Liu L.C., Risbod S.H., Confinement-induced valence-band mixing in CdS quantum dots observed by two-photon spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 3465
- [19] Norris D., Sacra A., Murray C., Bawendi M., Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 2612-2615
- [20] Kataoka T., Tokizaki T., Nakamura A., Mesoscopic enhancement of optical nonlinearity in CuCl quantum dots: Giant-oscillator-strength effect on confined excitons // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 2815
- [21] Minami F., Inoue K., Kato Y., Yoshida K., Era K., Observation of the forbidden second-harmonic generation in resonance with 2P Wannier exciton in ZnSe thin films // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67. – P. 3708
- [22] Wang K.L., Balandin A.A., Quantum Dots: Physics and Applications, in *Optics of Nanostructured Materials*, edited by V. Markel and T. George / New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – 532 p.
- [23] Baranov A.V., Inoue K., Toba K., Yamanaka A., Petrov V.I., Fedorov A.V., Resonant hyper-Raman and second-harmonic scattering in a CdS quantum-dot system // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 1721
- [24] Inoue K., Yoshida K., Minami F., Kato Y., Two-photon resonant hyper-Raman scattering by optic phonons due to the 2P exciton of ZnSe // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 8807
- [25] Звелто О., Принципы лазеров / Пер. под науч. ред. Т.А. Шмаонова. 4-е изд. — СПб.: Изд-во «Лань», 2008. – 720 с.
- [26] Castrillo P., Hessman D., Pistol M.E., Anand S., Carlsson N., Seifert W., Samuelson L., Band filling at low optical power density in semiconductor dots // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – P. 1905
- [27] Клышко Д.Н., Физические основы квантовой электроники / М.: Наука, 1986. – 296 с.
- [28] Derbov V.L., Plastun I.L., Resonant self-focusing of periodically modulated laser beams // *Proceedings SPIE.* – 2002. – V. 4706. – P. 86-91
- [29] Shah J. In *Hot Carriers in Semiconductor Nanostructures: Physics and Applications* / Boston: Academic, 1992. – 508 p.

- [30] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г., Физика полупроводников / М.: Наука; Главная редакция Физико-математической литературы, 1990. – 688 с.
- [31] Klimov V.I., Mechanisms for Photogeneration and Recombination of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals: Implications for Lasing and Solar Energy Conversion // J. Phys. Chem. B. – 2006. – № 110 (34). – P. 16827-16845
- [32] Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Ivanov M.G., Efros A.I., Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals // Journal of Luminescence. – 1990. – V. 46. – P. 83-95
- [33] Bockelmann U., Egeler T., Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 15574
- [34] Chepic D.I., Efros A.I., Ekimov A.I., Ivanov M.G., Kharchenko V.A., Kudriavtsev I.A., Yazeva T.V., Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix // J. Lum. – 1990. – V. 47. – P. 113-127
- [35] Dneprovskii V.S., Klimov V.I., Okorokov D.K., Vandyshev Yu.V., Strong optical nonlinearities and laser emission of semiconductor microcrystals // Solid State Commun. – 1992. – V. 81. – № 3. – P. 227-230
- [36] Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A., Piryatinski A., Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals // Nature. – 2007. – V. 447. – P. 441-446
- [37] Dneprovskii V.S., Efros A.I., Ekimov A.I., Klimov V.I., Kudriavtsev I.A., Novikov M.G., Time-resolved luminescence of CdSe microcrystals // Sol. Stat. Comm. – 1990. – V. 74. – P. 555-557
- [38] Klimov V., McBranch D., Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 13173-13179
- [39] Klimov V.I., Linear and Nonlinear Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanocrystals. Handbook on Nanostructured Materials and Nanotechnology / ed. by H. Nalwa. – New York: Academic Press, 1998. – P. 18-20
- [40] Klimov V., Mikhailovsky A., McBranch D., Leatherdale C., Bawendi M., Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots // Science. – 2000. – V. 287. – N. 5455. – P. 1011-1014
- [41] Piryatinski A., Ivanov S.A., Tretiak S., Klimov V.I., Effect of quantum and dielectric confinement on the exciton-exciton interaction energy in type II core/shell semiconductor nanocrystals // Nano Lett. – 2007. – V. 7. – N 1. – P. 108-115
- [42] Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I., Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 10625-10630

- [43] Gurioli M., Sanguinetti S., Henini M., Dynamic quantum-confined stark effect in self-assembled InAs quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 931
- [44] Pokutnyi S.I., Jacak L., Misiewicz J., Salejda W., Zegrya G.G., Stark effect in semiconductor quantum dots // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – N. 2. – P. 1115-1119
- [45] Robinson J.W., Rice J.H., Lee K.H., Na J.H., Taylor R.A., Hasko D.G., Oliver R.A., Kappers M.J., Humphreys C.J., Briggs A.D., Quantum-confined Stark effect in a single InGaN quantum dot under a lateral electric field // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 213103
- [46] Ru-Hai G., Hong-Yan S., Xiu-Dong S., Theoretical study of quantum confined Stark shift in InAs/GaAs quantum dots // *Chinese Physics.* – 2004. – V. 13. – N. 12. – P. 2141-2146
- [47] Wang Y., Djie, H.S., Ooi, B.S., Quantum-confined Stark effect in interdiffused quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 151104
- [48] Hsu T.M., Chang W.-H., Huang C.C., Yeh N.T., Chyi J.-I., Quantum-confined Stark shift in electroreflectance of InAs/In_xGa_{1-x}As self-assembled quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 1760
- [49] Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications* / New York: Interscience, 1992. – 678 p.
- [50] Zimmermann R., Frohlich D. In *Optics of Semiconductor Nanostructures* / ed. by H. Henneberger, S. Schmitt-Rink, E. O. Gobel. – Berlin: Akademie Verlag, 1993. – P. 51-74
- [51] Knox W.H., Chemla D.S., Miller D.A.B., Stark J.B., Schmitt-Rink S., Femtosecond ac Stark effect in semiconductor quantum wells: Extreme low- and high-intensity limits // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62. – P. 1189
- [52] Nirmal M., Murray C.B., Bawendi M.G., Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50(4). – P. 2293-2300
- [53] Bawendi M., Carroll P., Wilson W., Brus T., Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – P. 946-954
- [54] *Nanocrystal Quantum Dots* / ed. by V.I. Klimov. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 485 p.
- [55] Nirmal M., Dabbousi B.O., Bawendi M.G., Macklin J.J., Trautman J.K., Harris T.D., Brus L.E., Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals // *Nature.* – 1996. – V. 383. – P. 802-804
- [56] Banin U., Bruchez M., Alivisatos A.P., Ha T., Weiss S., Chemla D.S., Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 1195

- [57] Neuhauser R.G., Shimizu K., Woo W.K., Empedocles S.A., Bawendi M.G., Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 3301
- [58] Krauss T.D., O'Brien S., Brus L.E., Charge and Photoionization Properties of Single Semiconductor Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 1725-1733
- [59] Wang X., Ren X., Kahen K., Hahn M.A., Rajeswaram M., Zacher S.M., Silcox J., Cragg G.E., Efros A.L., Krauss T.D., Non-blinking semiconductor nanocrystals // *Nature.* – 2009. – V. 459. – P. 686
- [60] Sugisaki M., Ren H.W., Nishi K., Masumoto Y., Fluorescence Intermittency in Self-Assembled InP Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 4883
- [61] Pistol M.E., Castrillo P., Hessman D., Prieto J.A., Samuelson L., Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – N 10. – P. 725
- [62] Krauss T.D., Brus L.E., Charge, Polarizability, and Photoionization of Single Semiconductor Nanocrystals // *Physical Review Letters.* – 1999. – V. 83. – P. 4840
- [63] Klimov V., Hunsche S., Kurz H., Biexciton effects in femtosecond nonlinear transmission of semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 8110-8113
- [64] Banfi G.P., Degiorgio V., Ghigliazza M., Tan H.M., Tomaselli A., Two-photon absorption in semiconductor nano crystals // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 5699-5702
- [65] Norris D.J., Bawendi M.G., Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // *Physical Review B.* – 1996. – V. 53. – P. 16338
- [66] Zhang X., Izutsu M., Kumagai H., Toyoda K., Femtosecond optical Kerr studies of photodarkening effect on nonlinear optical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ doped glass // *Opt. Comm.* – 1997. – V. 142. – P. 273-278
- [67] Miyoshi T., Towata K., Matsuo H., Luminescence and ESR studies of photodarkening in CdS-doped glasses // *J. Lum.* – 1997. – V. 72-74. – P. 368-369
- [68] Roussignol P., Ricard D., Lukasik J., Flytzanis C., New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1987. – V. 4. – N 1. – P. 5-13
- [69] Tomita M., Matsuoka M., Laser-induced irreversible change of the carrier-recombination process in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1990. – V. 7. – P. 1198
- [70] Efros A.L., Rosen M., Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot // *Physical Review Letters.* – 1997. – V. 78. – P. 1110
- [71] Empedocles S.A., Bawendi M.G., Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots // *Science.* – 1997. – V. 278. – P. 2114

- [72] Lacassie F., Kaplan D., Saxce T.D., Pignolet P., Two photon absorption in semi-insulating gallium arsenide photoconductive switch irradiated by a picosecond infrared laser // *Eur. Phys. J. AP.* – 2000. – V. 11. – P. 189
- [73] Schmidt M.E., Margaret S.A., Hines A., Guyot-Sionnest P., Size-dependent two-photon excitation spectroscopy of CdSe nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 12629
- [74] Kuroda T., Matsushita S., Minami F., Inoue K., Baranov A.V., Observation of homogeneous broadening in semiconductor nanocrystals by resonant second-harmonic scattering spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 16041
- [75] Edamatsu K., Tsukii M., Hayashibe K., Nishijima M., Itoh T., Zhang B.P., Segawa Y., Ekimov A.I. // *Nonlinear Opt.* – 1997. – V. 18. – P. 295
- [76] Edamatsu K., Hisakawa K., Itoh T., Two-photon excitation and luminescence of confined excitons in CuCl nanocrystals // *J. of Lumin.* – 1997. – V. 72-74. – P. 329
- [77] Kadlec F., Nimec H., Kužel P., Optical two-photon absorption in GaAs measured by optical-pump terahertz-probe spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 125205
- [78] Boyd R.W. *Nonlinear Optics* / San Diego: Academic Press, 1992. – 634 p.
- [79] Banfi G.P., Degiorgio V., Ricard D., Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals // *Adv. Phys.* – 1998. – V. 47. – P. 447-510
- [80] Gerdova I., Hache A., Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots // *Opt. Commun.* – 2005. – V. 246. – P. 205-212
- [81] Justus B.L., Tonucci R.J., Berry A.D., Nonlinear optical properties of quantum-confined GaAs nanocrystals in Vycor glass // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – P. 3151-3153
- [82] Cotter D., Burt M.G., Manning R.J., Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – P. 1200-1203
- [83] Seo J.T., Yang Q., Creekmore S., Temple D., Qu L., Yu W., Wang A., Peng X., Mott A., Namkung M., Jung S.S., Kim J.H., Evaluation of nonlinear optical properties of cadmium chalcogenide nanomaterials // *Phys. E.* – 2003. – V. 17. – P. 101-103
- [84] Арсеньев В.В., Днепровский В.С., Клышко Д.Н., Пеннин А.Н., Нелинейное поглощение и ограничение интенсивности света в полупроводниках // *ЖЭТФ.* – 1969. – Т. 56. – № 3. – С. 760-765
- [85] Fedorov A.V., Baranov A.V., Inoue K., Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 8627-8632
- [86] Kang K.I., McGinnis B.P., Sandalphon, Hu Y.Z., Koch S.W., Peyghambarian N., Mysyrowicz A., Liu L.C., Risbud H., Confinement-induced valence-band mixing in CdS quantum dots observed by twophoton spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 3465-3468

- [87] Fedorov A.V., Baranov A.V., Inoue K., Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 8627-8632
- [88] Padilha L.A., Fu J., Hagan D.J., Stryland E.V., Cesar C.L., Barbosa L.C., Cruz C., Two-photon absorption in CdTe quantum dots // *Optics Express.* – 2005. – V. 13. – N 17. – P. 6460
- [89] Edamatsu K., Hisakawa K., Itoh T., Two-photon excitation spectra of confined excitons in CuCl nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 15868
- [90] Herman M.A., Sitter H., *Molecular Beam Epitaxy* / Berlin: Springer, 1996. – 456 p.
- [91] Tsang W.T., *Molecular beam epitaxy of III-V compound semiconductors* / New York: Academic, 1985. – 95 p.
- [92] Cumberland S.L., Javier A., Khitrov G., Strouse G., Woessner S., Yun C.S., *Inorganic Clusters as Single-Source Precursors for Preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS Nanomaterials* // *Chemistry of Materials.* – 2002. – V. 14. – P. 1576-1584
- [93] Сумм Б.Д., Иванова Н.И., Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995-1008
- [94] Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J., Tretiak S., Zavadil K.R., Wallace W.O., Werder D., Klimov V.I., Type-2 Core/Shell Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures and Spectroscopic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N 38. – P. 11708-11719
- [95] Cao Y.C., Wang J., One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc-Blende CdS Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N 44. – P. 14336-14337
- [96] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 8706-8715
- [97] Landolt-Bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology, Group III, Crystal and solid state physics, Vol. 17, Semiconductors / Berlin: Springer. – 1985. – 565 p.
- [98] Cohen M.L., Chelikowsky J.R., *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* / Berlin: Springer, Springer Ser. Solid-State Sci., V. 75, 2nd edn., 1989. – 264 p.
- [99] Ekimov A.I., Hache F., Schanne-Klein M.C., Ricard D., Flytzanis C., Kudryavtsev I.A., Yazeva T.V., Rodina A.V., Efros A.L., Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1993. – V. 10. – P. 100-107
- [100] Xu S., Mikhailovsky A.A., Hollingsworth J.A., Klimov V.I., Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots: Revisiting the "phonon bottleneck" problem // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 045319

- [101] Efros A.L., Luminescence polarization of CdSe microcrystals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 7448
- [102] Efros A.L., Rodina A., Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – P. 10005
- [103] Nirmal M., Norris D., Kuno M., Bawendi M., Efros A.L., Rosen M., Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75. – P. 3728-3731
- [104] Efros A.L., Rosen M., Kuno M., Nirmal M., Norris D.J., Bawendi M., Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 4843
- [105] Norris D.J., Efros A.L., Rosen M., Bawendi M.G., Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 16347
- [106] Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.A., Leatherdale C.A., Eisler H.-J., Bawendi M.G., Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots // *Science.* – 2000. – V. 290. – P. 314-317
- [107] Trallero-Giner C., Debernardi A., Cardona M., Menéndez-Proupín E., Ekimov A.I., Optical vibrons in CdSe dots and dispersion related of the bulk material // *Physical Review B.* – 1998. – V. 57. – № 8. – P. 4664
- [108] Bawendi M.G., Wilson W.L., Rothberg L., Carroll P.J., Jedju T.M., Steigerwald M.L., Brus L.E., Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. – P. 1623
- [109] Norris D., Bawendi M., Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 16338
- [110] Днепровский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В., Wumaier T., SyHieu D., Артемьев М.В., Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // *ФТТ.* – 2010. – Т. 55. – № 10. – С. 1809.
- [111] Gibbs H.M., Khitrova G., Peyghambarian N. *Nonlinear Photonics* / Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 209 p.
- [112] Wawilov S.I., Lewschin W. L. // *Z. Physik.* – 1926. – № 35. – P. 932
- [113] Вавилов С.И. *Микроструктура света* / М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 198 с.
- [114] Selden. A.C., Pulse transmission through a saturable absorber // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 18. – N 6. – P. 743
- [115] Park S.H., Casey M.P., Falk J., Nonlinear optical properties of CdSe quantum dots // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – N 12. – P. 8041

[116] Park S.H., Morgan R.A., Hu Y.Z., Lindberg M., Koch S.W., Peyghambarian N., Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites // J. Opt. Soc. Am. B. – 1990. – V. 7. – N 10. – P. 2097

[117] Kharchenko V.A., Rosen M., Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystals and quantum wells // J. Lum. – 1996. – V. 70. – N 1-6. – P. 158

[118] Dneprovskii V., Smirnov A., Kozlova M., Self-diffraction of laser beams in the case of resonant excitation of excitons in colloidal CdSe/ZnS quantum dots // Proceedings of 20th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», Nizhny Novgorod, Russia. – 2012. – P. 179-180

[119] Козлова М.В., Драчева О.Е., Зависимость спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS от температуры // Тезисы докладов 14^й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-14, Уфа, РФ. – 2008. – С. 213-214

[120] Козлова М.В., Пропускание света и фотолюминесценций в полупроводниковых квантовых точках первого и второго типов при различных температурах и уровнях накачки: дипломная работа / Козлова Мария Владимировна. – М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 30 с.

[121] Шифрин К.С., Рассеяние света в мутной среде / М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951. – 288 с.

[122] Horan P., Blau W., Photodarkening effect and the optical nonlinearity in a quantum-confined, semiconductor-doped glass // J. Opt. Soc. Am. B. – 1990. – V. 7. – N 3. – P. 304-308

[123] Klimov V.I., Haring-Bolivar P., Kurz H., Karavanskii V.A., Optical nonlinearities and carrier trapping dynamics in CdS and Cu_xS nanocrystals // Superlattices and Microstructures. – 1996. – V. 20. – № 3. – P. 395-404

[124] Dneprovskii V.S., Kanev A.R., Kozlova M.V., Smirnov A., Self-action effects in semiconductor quantum dots // Proc. of SPIE. – 2014. – V. 9136. – P. 1-6

[125] Tai K., Gibbs H.M., Rushford M., Peighambarian N., Satchell J.S., Boshier M.G., Ballagh R.J., Sandle W.J., LeBerre M., Ressayre E., Tallet A., Teichmann J., Claude Y., Mattar E.P., Drummond P.D., Observation of continuous-wave on-resonance “self-focusing” // Opt. Lett. – 1984. – V. 9. – N 6. – P. 234-245

[126] Babkova-Plastun I.L., Derbov V.L., Asymmetry of transmission spectra due to saturation-induced self-action of light beams // Optics Communications. – 1992. – V.94. – P. 119-121

[127] Аскарьян Г.А., Эффект самофокусировки // УФН. – 1973. – Т. 111. – С. 249-260

[128] Дианов Е.М., Прохоров Л.М., Лазеры и волоконная оптика // УФН. – 1986. – Т. 148. – С. 289-311

- [129] Дербов В.Л., Эффект резонансного самовоздействия световых пучков // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 8. – С. 91-97
- [130] Туэрди У., Резонансное одно- и двухфотонное взаимодействие света с экситонами в квантовых точках CdSe/ZnS, канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Туэрди Умайэр. – М., 2008. – 90 с.
- [131] Смирнов А. М., Двухфотонное поглощение в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS и его использование к ограничению интенсивности света: дипломная работа / Смирнов Александр Михайлович. – М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 32 с.
- [132] Bannai L., Lindberg M., Koch S.W., Two-photon absorption and third-order nonlinearities in GaAs QD // J. Opt.Let. – 1988. – V. 13. – P. 212
- [133] Tommasi R., Lepore M., Ferara M., Catalano I.M., Observation of high-index states in CdS_{1-x}Se_x semiconductor microcrystallites by two-photon spectroscopy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 12261-12265
- [134] Maeda A., Ono M., Kishida H., Manako T., Sawa A., Kawasaki M., Tokura Y., Okamoto H., Third-order nonlinear susceptibility spectra of CuO chain compounds investigated by the Z-scan method // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 125117
- [135] Banyai L., Y.Z. Hu, Lindberg M., Koch S.W., Third-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38. – P. 8142
- [136] Днепровский В.С., Жуков Е.А., Кабанин Д.А., Ляковский В.Л., Ракова А.В., Wumaier T., Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – № 2. – С. 352
- [137] Jacobsohn M., Banin U., Size Dependence of Second Harmonic Generation in CdSe Nanocrystal Quantum Dots // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – P. 1
- [138] Eilon M.J., Mokari T., Banin U., Surface Exchange Effect on Hyper Rayleigh Scattering in CdSe Nanocrystals // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 12726
- [139] Груев Д., Днепровский В., Силина Е., Треки люминесценции в полупроводнике при двухфотонном возбуждении ультракороткими импульсами света // Квантовая Электроника. – 1975. – Т. 2. – С. 2350
- [140] Giordmaine J.A., Rentzepis P.M., Shapiro S.L., Wecht K.W., Two-Photon Excitation of Fluorescence by Picosecond Light Pulses // App. Phys. Let. – 1967. – V. 11. – N 7. – P. 216-218
- [141] Ахманов С.А., Никитин С.Ю., Физическая оптика, Учебник. 2-е изд. / М.: Изд-во МГУ; Наука, 2004. – 656 с.
- [142] Крюков П.Г., Лазеры ультракоротких импульсов // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – № 2. – С. 95-119

- [143] Ultrashort Laser Pulses: Generation and Applications / ed. by. W. Kaiser. – Topics in Applied Physics, V. 60. – Berlin: Springer, 1993. – 494 p.
- [144] Spence D.E., Evans J.M., Sleat W.E., Sibbett W., Regeneratively initiated self-mode-locked Ti:sapphire laser // Opt. Lett. – 1991. – V. 16. – P. 1762
- [145] Krausz F., Spielman C., Brabec T., Wintner E., Schmidt A.J., Generation of 33-fs optical pulses from a solid-state laser // Opt. Lett. – 1992. – V. 17. – P. 204
- [146] Ippen E.P., Principles of passive mode locking // Appl. Phys. B. – 1994. – V. 58. – P. 159
- [147] Комаров А.К., Комаров К.П., Кучьянов А.С., Самосинхронизация мод в YAG:Nd³⁺-лазере // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 2. – С. 163
- [148] Hordvik A., Pulse stretching utilizing two-photon-induced light absorption // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1970. – V. 6. – N 4. – P. 199-203
- [149] Венкин Г.В., Днепровский В.С., Протасов В.П., Смирнов Н.Д., Сухоруков А.П., Одномодовый ОКГ с плавно перестраиваемой длительностью импульса // Квантовая электроника. – 1971. – № 6. – С. 97-99
- [150] Алешкевич В.А., Арсеньев В.В., Днепровский В.С., Клышко Д.Н., Сысоев Л.А., Неодимовый лазер с регулируемой длительностью импульса // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – Т. 9. – В. 4. – С. 209
- [151] Лисицын Л.М., Формирование импульсов ОКГ с помощью двухфотонного поглощения в GaAs // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – Т. 9. – В. 5. – С. 282
- [152] Long D., Energy Bands in Semiconductors / New York: Interscience (Wiley), 1968. – 212 p.
- [153] Данелюс Р., Пискарскас А., Сируткайтис В., Стабинис А., Ясевичюте Я. Параметрические генераторы света и пикосекундная спектроскопия / Ред. А. Пискарскас. – Вильнюс: Мокслас, 1983. – 185 с.
- [154] Херман Й., Вильгельми Б., Лазеры сверхкоротких световых импульсов // М.: Мир, 1986. – 368 с.
- [155] Арсеньев В.В., Днепровский В.С., Клышко Д.Н., Управление длительностью импульса лазера с помощью нелинейного поглощения в полупроводниках // Квантовая электроника. – 1972. – № 7. – С. 33-37
- [156] Багров И.В., Жевлаков А.П., Сидоров А.И., Ограничение лазерных импульсов нано- и микросекундной длительности в компенсированном арсениде галлия // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 27. – В. 10. – С. 26-30