

УДК 535.015

## **ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ФОТОННОЕ ЭХО НА НЕОДНОРОДНЫХ ПО РАЗМЕРУ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

**Н.С. Вашурин, И.И. Попов, С.Э. Путилин, В.Т. Сидорова, С.А. Степанов, Н.И. Сушенцов**

Сообщается об обнаружении в пленке оксида цинка толщиной 100 нм, состоящей из различных по размеру квантовых точек, фемтосекундных сигналов самодифракции и фотонного эха при комнатной температуре. Получены экспериментальные результаты, подтверждающие проявление эффекта Аутлера–Таунса на экситонных переходах квантовых точек.

**Ключевые слова:** фемтосекундное фотонное эхо, самодифракция, пленка оксида цинка, магнетронное распыление, квантовые точки, эффект Аутлера–Таунса.

### **Введение**

Материалы, содержащие квантовые точки, являются перспективными в области построения опто-электронных приборов, в медицине – для визуализации молекулярных объектов, а в биологии – для люминесценции [1]. Интенсивная работа ученых ведущих стран с этими объектами [2] определяется широким спектром их физических свойств и применений [3]. Оптические свойства рассматриваемых материалов интересны тем, что в квантовых точках возникает эффект размерного квантования их энергетического спектра, в то время как в объемных материалах энергетические спектры не зависят от размеров образца резонансной среды. Эти отличия оптических свойств материалов, содержащих квантовые точки, вносят особенность во взаимодействие таких материалов с внешними возмущениями, что приводит к изменению скорости релаксации возбужденных состояний резонансной среды. Применение фотонного эха как высокоразрешающего спектроскопического инструмента позволяет проводить исследования быстропротекающих релаксационных процессов, измерения внутри неоднородно-уширенного контура резонансной спектральной линии. При этом исследуемые релаксационные процессы не подвержены возмущающему действию интенсивного лазерного излучения. Фотонное эхо позволяет не только измерять интегральные релаксационные характеристики уровней и переходов, но и определять вклады в эти характеристики различных механизмов релаксации. В силу изложенного изучение наноразмерных сред, включающих квантовые точки на основе фотонного эха, является весьма перспективным направлением исследований, позволяющим решать актуальные задачи современной науки и техники.

Известны работы по регистрации сигналов аккумулированного фотонного эха при гелиевых температурах на квантовых точках CuBr [4] и сферических квантовых точках, внедренных в стекло CuCl [5]. Эксперименты по наблюдению сигналов фотонного эха в материалах, включающих квантовые точки, при комнатной температуре не проводились. Подобные эксперименты способны значительно повысить практическую значимость подобных работ. Авторами впервые проведено экспериментальное наблюдение фемтосекундных сигналов фотонного эха в пленках оксида цинка (ZnO), включающих квантовые точки, при комнатной температуре. Эксперимент является продолжением ранее выполненной работы [6], где обнаружены фемтосекундные сигналы самодифракции и фотонного эха в пленках ZnO наноразмерной толщины.

### **Экспериментальная установка**

Возбуждение фемтосекундных сигналов фотонного эха проводилось в пленках ZnO толщиной 100 нм, полученных методом вакуумного магнетронного распыления на кремниевой подложке. Это позволило сформировать пленки, включающие квантовые точки, методами Фольмера–Вебера или Странски–Крастанова. Из-за высоких механических напряжений в тонком слое полупроводника, возникающих благодаря рассогласованию постоянных решетки подложки и наносимого материала, имеет место компенсация напряжения, приводящая к образованию трехмерных островков – квантовых точек.

Для возбуждения и регистрации фемтосекундных когерентных сигналов [7] была создана установка на основе титан-сапфировой лазерной системы с усилением чирпованного импульса. Она позволяет обеспечить условия формирования сигнала светового эха в твердом теле и его регистрацию после поступления возбуждающих импульсов, превышающих по интенсивности эхо-сигнал более чем на шесть порядков; дискретно изменять интервал между возбуждающими импульсами с помощью оптической линии задержки на базе линейного транслятора с шаговым двигателем и минимальным шагом 2,5 мкм. Оптическая схема экспериментальной установки для регистрации фемтосекундного фотонного эха приведена на рис. 1.

Фемтосекундная лазерная система 1 на кристаллах титан-сапфира состоит из задающего генератора, лазера накачки задающего генератора, стретчера, многопроходового усилителя, блока синхронизации и управления электрооптическим затвором, лазера накачки многопроходового усилителя и компрессора. Параметры фемтосекундной системы: длительность импульса 40 фс, частота повторения импульса 50 Гц, энергия импульса 1 мДж.

Фемтосекундные импульсы, выходящие из компрессора фемтосекундной лазерной системы, с помощью зеркал 2 и 3 попадают на светоделитель 7, где разделяются на два луча. Оба луча направляются

на фокусирующую линзу 9: один – через зеркала 4–6, второй – через линию задержки 8 с шагом 2,5 мкм (16,5 фс). Линза 9 с фокусным расстоянием 15 см увеличивает плотность мощности обоих пучков на твердотельном резонансном образце 10, находящемся на расстоянии 7,5 см от нее. Часть возбуждающих импульсов, прошедших через резонансную среду, и сформированный в ней сигнал первичного фотонного эха падают на фотодиод, подключенный к персональному компьютеру через аналогово-цифровой преобразователь.

Возбуждающие импульсы направлялись на твердотельный образец резонансной среды под углом  $\varphi = 8^\circ$ . Фотонное эхо регистрировалось в направлении  $k_3$  под углом  $\varphi$  ко второму возбуждающему импульсу, соответственно под углом  $2\varphi$  к первому возбуждающему импульсу. Подбором зеркал и светоделителя соотношение энергии в направлении  $k_1$  и направлении  $k_2$  было близко к 1:2. Средняя энергия импульсов, зарегистрированных измерителем мощности Nova 2 Ophir в направлении  $k_1$ , составляла 7 мВт, а в направлении  $k_2$  – 14,7 мВт. Интенсивность первого возбуждающего импульса с учетом потерь на оптических элементах составляла 0,1 ТВт/см<sup>2</sup>, второго возбуждающего импульса – 0,2 ТВт/см<sup>2</sup>.

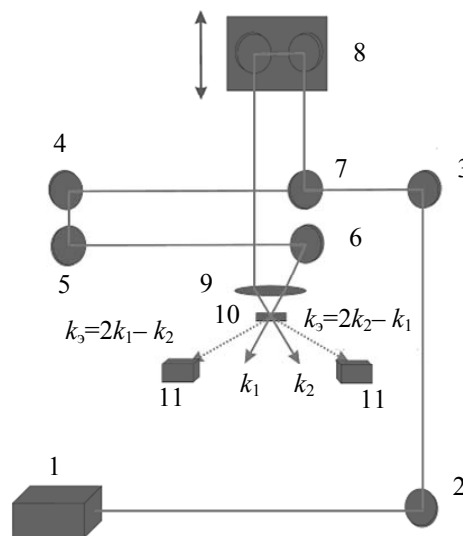


Рис. 1. Оптическая схема фемтосекундного эхо-спектрометра: 1 – фемтосекундная лазерная система; 2–6 – зеркала; 7 – диэлектрический светоделитель; 8 – оптическая линия задержки; 9 – линза; 10 – объект исследования; 11 – фотодетектор, спектрометр.  $k_1$  – волновой вектор первого возбуждающего импульса;  $k_2$  – волновой вектор второго возбуждающего импульса

Для регистрации спада интенсивности самодифракции и эхо-сигнала во временном интервале между возбуждающими импульсами обеспечено плавное изменение длительности этого интервала от нулевого значения до 800 фс. Это достигнуто за счет изменения длины хода второго луча с помощью оптической линии задержки, перестраиваемой с помощью шагового электропривода в сторону запаздывания ( $+\tau_{12}$ ) или в сторону опережения ( $-\tau_{12}$ ) второго импульса относительно первого. По этой причине одной из задач юстировки эхо-спектрометра является получение нулевой разности хода возбуждающих фемтосекундных импульсов в резонансной среде. Для определения нулевой задержки между импульсами используется неколлинеарная генерация второй оптической гармоники. На место объекта 9 ставится нелинейный кристалл ВВО ( $\beta$ -Barium borate), на который под некоторым углом направляются два лазерных пучка в направлении  $k_1$  и  $k_2$  на частоте первой гармоники. При нулевой разности хода возникает неколлинеарная генерация второй гармоники с волновым вектором, направленным между волновыми векторами возбуждающих лазерных импульсов.

Для определения достоверности регистрации сигнала фотонного эха поочередно перекрывались возбуждающие лазерные пучки в направлении  $k_1$  и  $k_2$  или изымалась резонансная среда. Во всех этих случаях сигнал фотонного эха исчезал. Это подтверждает, что появление третьего (правого) импульса фотонного эха связано с наличием резонансного взаимодействия двух возбуждающих импульсов с резонансной средой. При этом эхо-сигнал не является переотражением (бликом) на оптических элементах схемы одного из возбуждающих импульсов.

### Экспериментальные результаты

В эксперименте, выполненном при комнатной температуре методом фотонного эха, авторами проведено спектроскопическое исследование экситонных квантовых уровней, возбуждаемых в ансамбле квантовых точек пленки ZnO толщиной 100 нм.

На рис. 2 приведен результат обнаружения фемтосекундных сигналов самодифракции и фотонного эха в зависимости от разности хода между возбуждающими импульсами  $\tau_{12}$ .

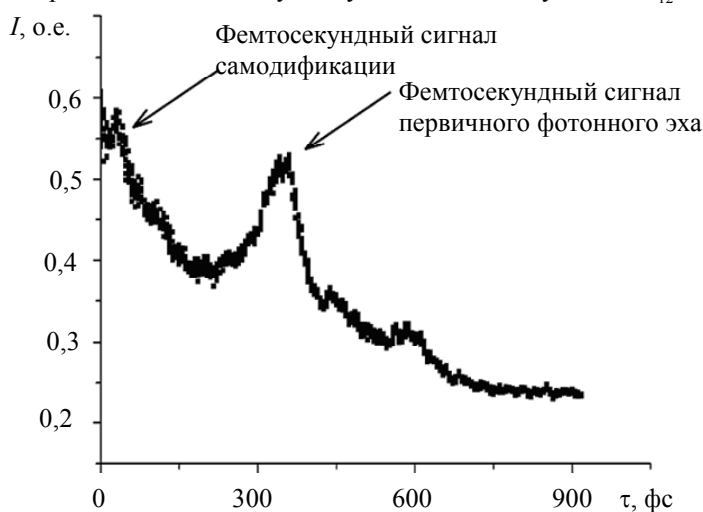


Рис. 2. Интенсивность спада фемтосекундного сигнала самодифракции и фотонного эха при различной разности хода между возбуждающими импульсами

На рис. 3 показаны спектры регистрируемых сигналов самодифракции и фотонного эха при разности хода между возбуждающими импульсами 0,240 фс, 480 фс и 720 фс.

#### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 3, имеет место явное «красное» (в сторону больших значений длин волн) смещение и сужение спектра фемтосекундных сигналов самодифракции и фотонного эха. Это явление объясняется эффектом Аутлера–Таунса (или оптическим штарк-эффектом), при котором под действием приложенного нерезонансного, но мощного лазерного импульса наблюдается расщепление квантовых резонансных уровней [8]. В данном случае варьированием средней мощности и изменением разности хода между возбуждающими импульсами падающего на ансамбль квантовых точек пленки ZnO излучения меняется энергия перехода между основным состоянием материала ZnO и сверхтонкими структурами (верхним и нижним) расщепленного биэкситонного уровня (рис. 4). Непропорциональное сужение высокочастотной и низкочастотной части спектра эхо-сигнала (вносящее свой вклад в его смещение в длинноволновую часть) связано с несимметричным расщеплением резонансного уровня: верхняя компонента сверхтонкой структуры уровня имеет больший энергетический сдвиг, чем нижняя. Сканирование энергии запрещенного перехода между основным состоянием и биэкситонным уровнем происходит в пределах спектральной ширины лазерного импульса [9]. Второй причиной этого смещения является энергетическая релаксация экситонов в хаотическом потенциале в плоскости квантовых ям, когда экситоны мигрируют в их плоскости в поисках более низкоэнергетических локальных минимумов хаотического потенциала с испусканием акустических фононов. Такой механизм энергетической релаксации экситонов характеризуется широким распределением времен релаксации [10], а высокоэнергетичные экситоны имеют большую скорость рекомбинации вследствие их большего радиуса локализации.

Данное значение расщепления спектра резонансного биэкситонного уровня позволило определить момент дипольного перехода по формуле

$$p = \frac{1}{4} \hbar \Omega \sqrt{\frac{c}{\pi J_0}},$$

где  $\hbar \Omega$  – разность между крайними значениями зарегистрированного расщепления резонансного перехода;  $J_0$  – среднее значение падающей мощности возбуждения.

Для нашего случая, при максимальном расщеплении 17 мэВ, дипольный момент перехода составил  $p = 1,34 \text{ Д}$  ( $4,47 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).

Аналогичный эксперимент проводился на пленке CuCl толщиной 10 мкм при гелиевых температурах [11]. При интенсивности возбуждения  $18 \text{ кВт/см}^2$  расщепление Аутлера–Таунса оказалось равным 93 мкэВ. Измеренный в этом случае дипольный момент перехода составил  $p = 30 \text{ Д}$ .

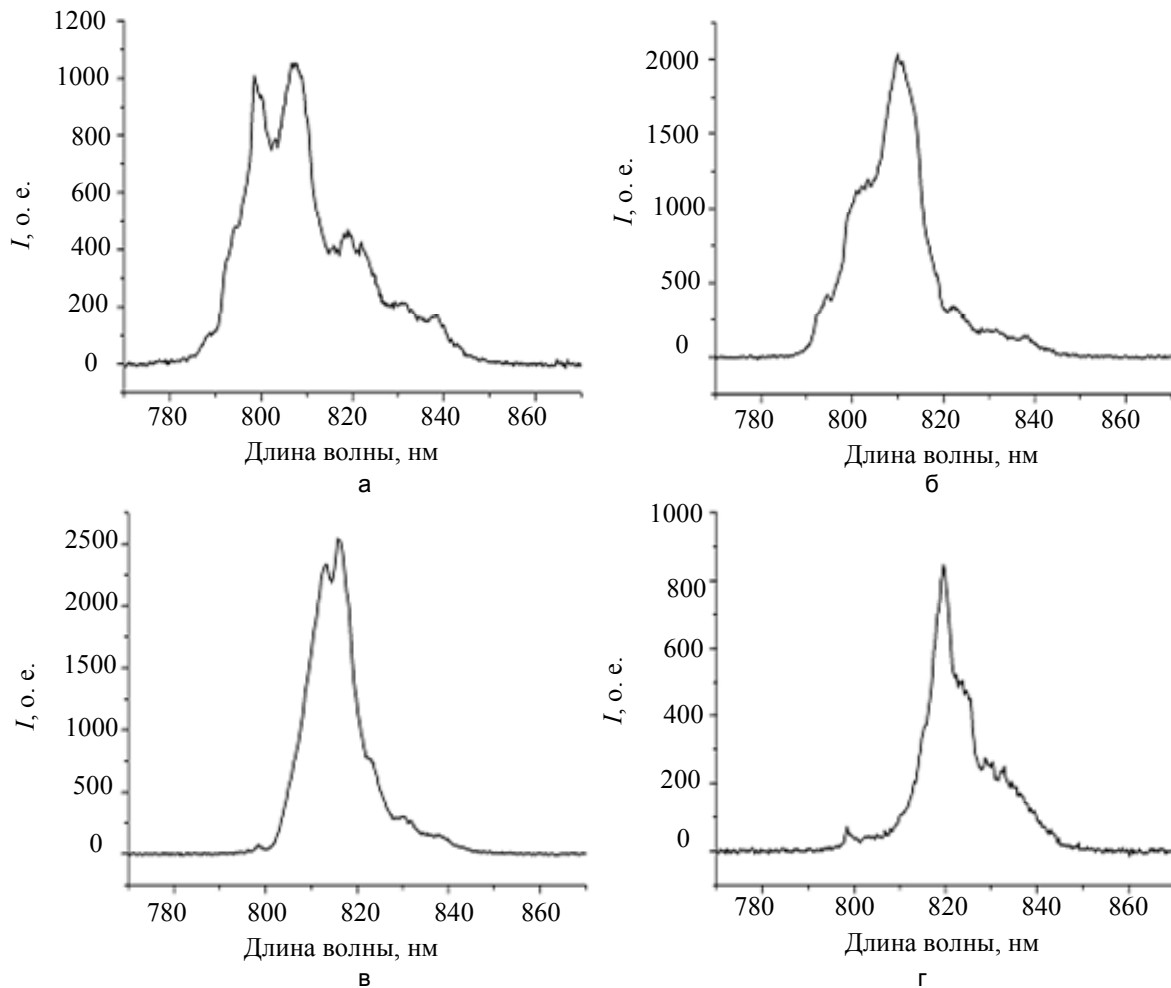


Рис. 3. Спектры фемтосекундных сигналов фотонного эха и самодифракции при различных значениях временного интервала между возбуждающими лазерными импульсами при различных значениях средней мощности возбуждающего излучения: средняя плотность мощности возбуждения  $P = 0,3 \text{ ТВт/см}^2$ ,  $\tau_{12} = 0 \text{ фс}$  (а);  $P = 0,0375 \text{ ТВт/см}^2$ ,  $\tau_{12} = 240 \text{ фс}$  (б);  $P = 0,0214 \text{ ТВт/см}^2$ ,  $\tau_{12} = 480 \text{ фс}$  (в);  $P = 0,0115 \text{ ТВт/см}^2$ ,  $\tau_{12} = 720 \text{ фс}$  (г)

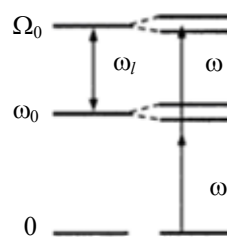


Рис. 4. Схема энергетических уровней (0 – основное состояние кристалла;  $\omega_0$  и  $\Omega_0$  – экситонное и биэкситонное состояние соответственно) и квантовых уровней под действием поля накачки с частотой  $\omega_l$

### Заключение

При комнатной температуре наблюдался сигнал первичного фотонного эха, формирующийся в пленке оксида цинка 100 нм, включающей различные по величине квантовые точки. Установлен факт сужения и сдвига в длинноволновую часть спектра регистрируемых сигналов самодифракции и фотонного эха при уменьшении значения средней суммарной мощности лазерного импульса, падающего на поверхность пленки ZnO. Произведена оценка величины дипольного момента биэкситонного перехода, составившая  $p = 30 \text{ Д}$ .

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (ГК №14.В37.21.0248) и грантом РФФИ 12-02-00736-а.

**Литература**

1. Medintz I.L., Uyeda H.N., Goldman E.R., Mattuosi Y. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nature Materials*. – 2005. – Vol. 4. – P. 435–446.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Kuroda T., Minami F., Inoue K., Baranov A.V. Accumulated photon echo in semiconductor microcrystalline quantum dots // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 57. – № 4. – P. R2077–R2080.
5. Kuribyashi R., Inoue K., Sakoda K. et al. Long phase-relaxation time in CuCl quantum dots: Four-wave-mixing signals analogous to dye molecules in polymers // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 57. – № 24. – P. R15084–R15087.
6. Вaшурин Н.С., Попов И.И., Газизов К.Ш., Путилин С.Э., Степанов С.А., Сушенцов Н.И., Сидорова В.Т. Фотонное эхо в парах молекулярного йода и нанопленках как метод оптической обработки информации // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76. – № 3. – С. 362–365.
7. Козлов С.А., Самарцев В.В. Основы фемтосекундной оптики. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 292 с.
8. Хаджи П.И., Коровай А.В., Ткаченко Д.В. Оптические свойства полупроводников в условиях действия мощной накачки в области М-полосы и двухфотонного зондирования биэкситонного уровня // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – Вып. 5. – С. 774–779.
9. Вaшурин Н.С., Попов И.И., Путилин С.Э., Сушенцов Н.И., Степанов С.А. Обнаружение и исследование сигналов первичного и обращенного стимулированного фотонного эха в неорганических нанопленках // *Материалы Шестой международной научной школы «Наука и инновации – 2011»*. – Йошкар-Ола: МарГУ, 2011. – С. 58–62.
10. Takagahara T. Localization and energy transfer of quasi-twodimensional excitons in GaAs-AlAs quantum-well heterostructures // *Phys. Rev. B*. – 1985. – V. 31. – P. 6552.
11. Shimano R., Kuwata-Gonokami M. Observation of Autler-Townes Splitting of Biexcitons in CuCl // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 530–533.

**Вaшурин Никита Сергеевич**

– Поволжский государственный технологический университет, аспирант, Nickita\_Vashurin@mail.ru

**Попов Иван Иванович**

– Поволжский государственный технологический университет, доктор физ.-мат. наук, профессор, popov@volgatech.net

**Путилин Сергей Эдуардович**

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, serutilin@yandex.ru

**Сидорова Вера Тагировна**

Марийский государственный университет, кандидат физ.-мат. наук, доцент, veranig@yandex.ru

**Степанов Сергей Александрович**

Марийский государственный университет, аспирант, stepan\_mail@mial.ru

**Сушенцов Николай Иванович**

Поволжский государственный технологический университет, кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой, sni@mari-el.ru