

УДК 535.2

## ДВУХФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ФОТОННОГО ЭХА В ПЛЕНКАХ ОКСИДА ЦИНКА НАНОРАЗМЕРНОЙ ТОЛЩИНЫ

*Н.С. Вазурин, И.И. Попов, В.Т. Сидорова, С.А. Степанов,  
Н.И. Сушенцов, С.Э. Путилин, М.Б. Белоченко*

### Аннотация

В работе сообщается об экспериментах по двухфотонному возбуждению фемтосекундного сигнала первичного фотонного эха в полупроводниковой пленке оксида цинка наноразмерной толщины (100, 600 и 800 нм) на квантовом переходе, соответствующем 400 нм, при комнатной температуре. Фотонное эхо наблюдалось на свободных экситонах. Регистрация эхо-сигнала, частично ослабленного за счет рассеяния на оптических фононах, осуществлялась на длине волны 800–840 нм. Обнаружен наноптический эффект снижения значения времени необратимой поперечной релаксации среды  $T_2$  с уменьшением толщины пленки. Установленный факт связан, во-первых, со структурной особенностью исследуемых пленок и, во-вторых, с уменьшением интенсивности продольных взаимодействий возбужденных частиц по мере уменьшения толщины пленки.

**Ключевые слова:** фемтосекундное фотонное эхо, полупроводниковые пленки наноразмерной толщины, двухфотонное возбуждение, свободные экситоны, комнатная температура, оптические фононы.

### Введение

В работе рассматриваются особенности возбуждения и регистрации фотонного эха (ФЭ) в пленках оксида цинка наноразмерной толщины, содержащихся при комнатной температуре, и некоторые свойства ФЭ в наноразмерных средах. Выбранный в наших исследованиях оксид цинка ZnO является популярной средой для различных оптических исследований в силу наличия у него ряда преимуществ, таких как широкая запрещенная зона 3.37 эВ, относительно большая энергия связи экситона при комнатной температуре, около 60 мэВ, и возможность реализации ряда наноструктур при невысоких затратах [1, 2].

Изучаемые свойства ФЭ наноразмерных сред значительно отличаются от ранее известных свойств ФЭ в газовых и твердотельных средах, в полупроводниковых кристаллах микронной толщины. Многие методические наработки более ранних экспериментов по ФЭ, включая оптическую спектроскопию сверхвысокого разрешения и оптическую обработку информации, могут иметь место при наблюдении эхо-сигналов в наноразмерных средах. Вместе с тем при наблюдении ФЭ в тонких пленках ожидается обнаружение новых оптических свойств, характерных для наноразмерных структур. В настоящее время существует множество работ по применению явления ФЭ в газовых средах [3]. С его помощью была получена разнообразная спектроскопическая информация о резонансных уровнях и резонансных переходах атомов (молекул) исследуемых газов. Во-первых, высокая разрешающая способность метода непосредственно во временной области при использовании ультракоротких нано-, пико- и фемтосекундных [4] возбуждающих импульсов

дает возможность проводить исследования быстропротекающих релаксационных процессов. Во-вторых, свободный от влияния доплеровского уширения характер метода ФЭ позволяет выполнять прецизионные измерения внутри неоднородно-уширенного контура резонансной спектральной линии. В-третьих, в методе ФЭ, в отличие от других методов нелинейной лазерной спектроскопии, исследуемые релаксационные процессы не подвержены возмущающему действию интенсивного лазерного излучения [5].

Несомненно, что одними из первых следует повторить традиционные эксперименты по двухимпульсному ФЭ с целью определения однородных ширин резонансных спектральных линий. Для определения релаксационных характеристик уровней резонансного перехода целесообразно применить стимулированное ФЭ, а для измерения однородных ширин оптически-запрещенных переходов использовать трехуровневое или рамановское ФЭ [5]. ФЭ позволяет не только измерять интегральные релаксационные характеристики уровней и переходов, но и определять вклады в эти характеристики различных механизмов релаксации.

Перспективными для наноразмерных сред являются ранее известные методы оптической спектроскопии, основанные на явлении ФЭ в твердых тела [5]. С их помощью можно изучать неравновесные свойства кристаллов. На основе ФЭ могут быть созданы оптические процессоры и оптоэлектронная оперативная память сверхбольшой емкости. В отличие от магнитных резонансов ЭПР и ЯМР, ФЭ обладает всеми преимуществами оптического диапазона, а именно сверхбыстродействием и многоканальностью.

С помощью ФЭ можно осуществлять генерацию гармоник, проводить обращение волнового фронта одного из возбуждающих импульсов, исследовать свойства атомарного конденсата. Одной из наиболее интересных областей применения ФЭ является его использование для записи и обработки информации, как классической [6], так и квантовой [7].

В работе [8, 9] проведены эксперименты по двухфотонному возбуждению ФЭ на экситонном переходе в полупроводниковом кристалле CdS микрометровой толщины при комнатной температуре.

В силу вышеизложенного изучение наноразмерных сред на основе ФЭ является реальным и весьма перспективным направлением решения актуальных задач современной науки и техники. Настоящая статья посвящена анализу результатов первых экспериментов по фотонному эху в полупроводниковой пленке наноразмерной толщины, содержащейся при комнатной температуре.

### **1. Особенности возбуждения сигналов ФЭ в пленках ZnO наноразмерной толщины**

Отличительной особенностью регистрации ФЭ в полупроводниковых средах наноразмерной толщины является наличие резонансных линий экситонов. В [10] показано, что в оксиде цинка по мере перехода от гелиевых температур к более высоким температурам пики люминисценции, обусловленной экситонами, связанными на доноре, экспоненциально уменьшаются, а пики, обусловленные свободным экситонами, остаются на прежнем уровне интенсивности.

В нашем эксперименте регистрация эхо-сигналов проводилась после рассеивания части его энергии на оптических фононах. В качестве резонансной среды использовались пленки оксида цинка толщиной 100, 600 и 800 нм. Эти пленки изготавливались методом вакуумного магнетронного распыления. Поскольку ширина запрещенной зоны оксида цинка составляет 3.37 эВ, однофотонное резонансное возбуждение электронного перехода оксида цинка излучением на длине волны 800 нм было невозможно. В режиме двухфотонного поглощения возбуждались квантовые

переходы между уровнем основного состояния, находящимся в валентной зоне, и возбужденным экситонным уровнем, лежащим в запрещенной зоне. В этом случае для вероятности перехода зона–экситон, вычисленной в дипольном приближении согласно правилу Ферми, с учетом широкополосности возбуждающего импульса можно записать

$$w = \frac{E_1 \tau_1^2}{4\hbar^2} \int d^3 k |V_{ek}|^2, \quad (1)$$

где  $E_1$  – амплитуда первого импульса,  $\tau_1$  – длительность первого импульса,  $V_{ek}$  – матричный элемент дипольного перехода из валентной зоны на экситонный уровень, который задается как

$$V_{ek} = \langle \text{ex} | e \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | k \rangle. \quad (2)$$

Здесь  $\langle \text{ex} |$  – волновая функция экситона,  $\mathbf{n}$  – вектор поляризации лазерного импульса,  $|k\rangle$  – волновая функция электронов в валентной зоне. Входящий в выражение (1) для вероятности возбуждения интеграл хорошо известен и плотность состояний экситонов  $\rho_{\text{ex}}(w)$  растет по корневому закону в зависимости от частоты импульса

$$\rho_{\text{ex}}(w) \propto \sqrt{\hbar w - \Delta E}, \quad (3)$$

где  $\Delta E$  – разница энергий между экситонным уровнем и вершиной валентной зоны. Отметим, что хотя возможная плотность состояний экситонов при комнатной температуре была незначительной, вследствие фотовозбуждения их плотность состояний с учетом широкополосности импульса могла значительно возрасти и дать существенный вклад в эффект эха.

Достоверность полученных нами экспериментальных результатов подтверждается результатами работ [11, 12], в которых были задействованы квантовые переходы на свободных экситонах. В [11] наблюдались генерация второй гармоники и люминесценция оксида цинка на экситонном переходе с длиной волны 382 нм. При этом имело место резонансное двухфотонное поглощение лазерного излучения с дискретными значениями длин волн в диапазоне 710–800 нм. В работе [12] аналогичные сигналы регистрировались при двухфотонном возбуждении оксида цинка при подаче излучения на дискретных значениях длин волн в диапазоне от 800 до 920 нм. При этом люминесценция наблюдалась на экситонном переходе с длиной волны 400 нм. Различие длин волн люминесценции на экситонных переходах в этих работах связано с технологическими особенностями получения пленок.

В силу этого можно утверждать, что в нашем эксперименте сигналы ФЭ возбуждались на свободных экситонах, образующихся в результате фотовозбуждения образца.

## 2. Особенности регистрации ФЭ в пленках ZnO наноразмерной толщины

Двухфотонное возбуждение ФЭ проводилось на экситонном переходе, резонансном излучению с длиной волны 400 нм. Сигнал ФЭ регистрировался на длинах волн от 800 до 820 нм. Регистрация эхо-сигнала на длинах волн, значительно превышающих длину волны излучения резонансного квантового перехода, объясняется в рамках процесса каскадной релаксации горячих экситонов, включающего в себя следующие шаги [13]: первый – двухфотонное поглощение падающих фотонов ( $\hbar\omega_i$ ) с возбуждением экситона; второй – релаксация этого экситона в более низкие энергетические состояния с последующей эмиссией оптических ЛО-фононов [14] через каскадный процесс; третий – излучательная рекомбинация экситона с испусканием рассеянного фотона

$$\hbar\omega_s \cong \hbar\omega_i - n\hbar\omega_{\text{LO}}. \quad (4)$$

Отметим, что величина экситон-фононного взаимодействия пропорциональна величине  $m_e^2 - m_h^2$ , где  $m_e$  – масса электрона вблизи дна зоны проводимости,  $m_h^2$  – масса дырки вблизи вершины валентной зоны. Именно для ZnO эта величина имеет существенное (регистрируемое) значение (например, для зоны проводимости и валентной зоны), что делает предложенный механизм весьма эффективным.

Аналогичные режимы испускания фотонов с меньшей энергией по отношению к энергии возбуждения резонансного экситонного перехода на пленках оксида цинка в режиме комбинационного рассеяния света реализованы автором работы [10].

### 3. Исследование пленок ZnO наноразмерной толщины методами на основе ФЭ

При исследовании пленок оксида цинка наноразмерной толщины использовалась методика измерения времени необратимой поперечной релаксации  $T_2$  [15], при которой наблюдались сигналы самодифракции (СД) и первичного фотонного эха (ПФЭ) (рис. 1). Сигнал ПФЭ регистрировался в направлении  $k_e = 2k_2 - k_1$ , а сигналы самодифракции – в направлениях  $k_s d = 2k_2 - k_1$  и  $k_s d = 2k_1 - k_2$ . По мере увеличения временного интервала между возбуждающими импульсами  $\tau_{12}$  в обе стороны (опережение и отставание первого возбуждающего импульса относительно второго) сигнал СД уменьшался до нуля. При опережении первого импульса относительно второго по мере снижения сигнала СД в направлении  $k_e$  нарастал сигнал ПФЭ. Достигнув максимального значения, он уменьшался при дальнейшем увеличении временного интервала между возбуждающими импульсами. Как видно из рис. 1, сигнал СД имеет симметричную форму относительно времени  $\tau_{12}$ . При одновременной регистрации сигналов СД и ПФЭ на рис. 1 можно продолжить форму спада во времени интенсивности сигнала СД (пунктирная линия). Правее пунктирной линии (зона II) сигнал СД отсутствовал и наблюдалось только ПФЭ.

Время релаксации  $T_2$  определялось по кривой спада интенсивности эхо-сигнала на фоне спадающей интенсивности сигнала самодифракции с ростом временного интервала между возбуждающими импульсами  $\tau_{12}$ . На этой кривой выбирались две точки на участке, в которых сигнал самодифракции равнялся нулю (рис. 1, зона II). По значениям интенсивности эхо-сигналов в этих точках и соответствующим им временным интервалам  $\tau_{12}$  определялось значение времени релаксации  $T_2$  по формуле

$$T_2 = \frac{4 \left( \tau_{12}^{(2)} - \tau_{12}^{(1)} \right)}{\ln \left( I_n^{(1)} / I_n^{(2)} \right)}, \quad (5)$$

где  $I_n^{(1)}$  и  $I_n^{(2)}$  – значения интенсивностей сигналов ПФЭ, соответствующие временным интервалам между возбуждающими импульсами, равным  $\tau_{12}^{(2)}$  и  $\tau_{12}^{(1)}$ .

Наблюдалось уменьшение на 30% времени поперечной релаксации среды  $T_2$  при изменении толщины пленки от 600 до 800 нм. Установленный факт мы связываем, во-первых, со структурной особенностью исследуемых пленок, во-вторых, с уменьшением интенсивности продольных взаимодействий возбужденных частиц по мере уменьшения толщины пленки. В-третьих, в более тонких пленках более ярко выражено влияние случайных границ зерен, что приводит к дополнительным полям напряжений, влекущим за собой уширение линии.

Исследуемая пленка ZnO представляла собой структуру, состоящую из плотно расположенных кристаллов с неоднородными размерами (диаметром порядка

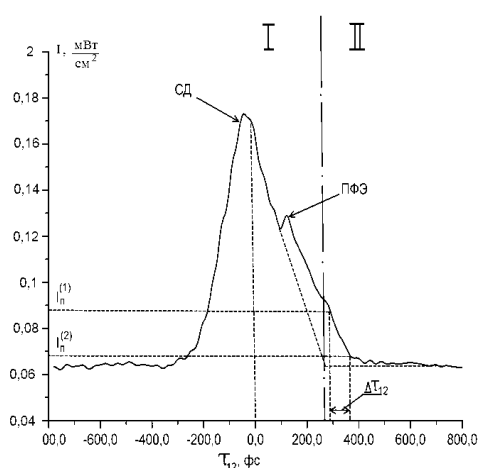


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигналов СД и ПФЭ в пленке ZnO наноразмерной толщины от временного интервала между возбуждающими лазерными импульсами. I – область временных интервалов  $\tau_{12}$ , при которых интенсивность регистрируемого сигнала равна сумме интенсивностей сигналов ПФЭ и СД; II – область временных интервалов  $\tau_{12}$ , при которых регистрируется сигнал ПФЭ в отсутствие сигнала СД

500 нм). Пространство между кристаллитами заполнено рентгеноаморфной фазой оксида цинка. Таким образом, в апертуру возбуждающего излучения (диаметром 700 мкм) попадало тысячи кристаллитов. Формирующиеся под воздействием возбуждающего лазерного излучения экситоны испытывают поперечные взаимодействия в пределах одного кристаллита. Такие взаимодействия с экситонами соседних кристаллитов ослабляются аморфной фазой оксида цинка, расположенной между кристаллитами. Это в целом приводит к уменьшению интенсивности упругих взаимодействий в пленках наноразмерной толщины и, соответственно, к увеличению времени необратимой поперечной релаксации  $T_2$ . Второй причиной увеличения времени релаксации  $T_2$  является уменьшение интенсивности упругих взаимодействий возбужденных резонансных частиц по мере уменьшения толщины пленки. Это связано с тем, что у частиц, резонансно взаимодействующих с возбуждающим лазерным излучением и находящихся в середине толщины пленки, вероятность упругих столкновений с окружающими их частицами выше, чем у частиц, находящихся вблизи поверхности пленки. Большие значения длины свободного пробега частиц, влияющей на интенсивность упругих взаимодействий этих частиц, приводят к увеличению толщины приповерхностного слоя пленки. По мере уменьшения общей толщины пленки увеличивается доля упругих взаимодействий частиц, находящихся в приповерхностном слое пленки, по сравнению с количеством взаимодействий всех частиц пленки, резонансно возбуждаемых лазерными импульсами. Таким образом, в более тонкой пленке отмечается уменьшение общего числа упругих взаимодействий резонансно возбуждаемых частиц, нормированных на единицу толщины сравниваемых пленок.

### Заключение

Экспериментально показана возможность двухфотонного возбуждения на свободных экситонах в тонких полупроводниковых пленках наноразмерной толщины и регистрации фемтосекундного ФЭ, частично рассеиваемого на оптических фононах, при комнатной температуре. Предложена методика измерения времени необратимой поперечной релаксации  $T_2$  в тонких пленках для резонансного перехода

оксида цинка. Время релаксации  $T_2$  определялось по кривой спада интенсивности эхо-сигнала на фоне спадающей интенсивности сигнала самодифракции с ростом временного интервала между возбуждающими импульсами  $\tau_{12}$ . Для проведения измерений на этой кривой выбирались две точки на участке, в которых сигнал самодифракции равнялся нулю. По значениям интенсивности эхо-сигналов в этих точках и соответствующим им временным интервалам  $\tau_{12}$  определялось значение времени релаксации  $T_2$ . По мере уменьшения наноразмерной толщины пленки имеет место увеличение времени релаксации среды  $T_2$ .

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-02-00736-а) и Единый заказ-наряд Минобрнауки для Марийского государственного университета на 2012–2014 гг.

### Summary

*N.S. Vashurin, I.I. Popov, V.T. Sidorova, S.A. Stepanov, N.I. Sushentsov, S.E. Putilin, M.B. Belonenko.* The Two-Photon Excitation and Recording Peculiarities of a Femtosecond Photon Echo in Zinc Oxide Films of Nanoscale Thickness.

This work reports on the experiments on the two-photon excitation of a primary photon echo femtosecond signal in a zinc oxide semiconductor film of nanoscale (100, 600, and 800 nm) thickness at the quantum transition (corresponding to 400 nm) at room temperature. The photon echo was observed on free excitons. The echo signal partially weakened due to the scattering on the optical phonons was recorded at a wavelength of 800–840 nm. The nano-optical effect of the reduction of the environment irreversible transverse relaxation time ( $T_2$ ) with the decrease of the film thickness was detected. The established fact is connected, firstly, with the structural characteristics of the films under study and, secondly, with the decrease in the intensity of the longitudinal interactions between the excited particles along with the reduction of the film thickness.

**Keywords:** femtosecond photon echo, semiconductor films of nanoscale thickness, two-photon excitation, free excitons, room temperature, optical phonons.

### Литература

1. *Kavokin A., Malpuech G., Gil B.* Semiconductor microcavities: towards polariton lasers// MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. – 2003. – V. 8, No 3. – P. 1–25.
2. *Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T.* Recent advances in processing of ZnO // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2004. – V. 22, No 3. – P. 932–948.
3. *Евсеев И.В., Рубцова Н.Н., Самарцев В.В.* Когерентные переходные процессы в оптике. – М.: Физматлит, 2009. – 536 с.
4. *Козлов С.А., Самарцев В.В.* Основы фемтосекундной оптики. – М.: Физматлит, 2009. – 292 с.
5. *Манькин Э.А., Самарцев В.В.* Оптическая эхо-спектроскопия. – М.: Наука, 1984. – 272 с.
6. *Попов И.И.* Фотонное эхо в молекулярном газе и методы оптической обработки информации: Дис. ... д-ра физ.-матем. наук. – Казань, 2004. – 239 с.
7. *Moiseev S.A., Andrianov S.N.* Multi-qubit quantum memory integrated in quantum computer // Материалы Пятой междунар. науч. шк. «Наука и инновации – 2010». – Йошкар-Ола: МарГУ, 2010. – С. 156–164.
8. *Hillmann F., Voigt J., Redlin H.* Two-photon excited photon echo in CdS // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77, No 25. – P. 4181–4183.
9. *Иванкин К.В., Леонтьев А.В., Лобков В.С., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Самарцев В.В.* Фемтосекундная спектроскопия четырехволнового смещения в кристалле CdS // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 1. – С. 90–94.

10. *Заламай В.В.* Оптические свойства тонких слоев и наноструктур на основе GaN и ZnO: Дис. ... д-ра физ.-матем. наук. – Кишинев, 2006. – 174 с.
11. *Shim H.S., Han N.S., Seo J.H., Park S.M., Song J.K.* Nonlinear optical properties of ZnO // Bull. Korean Chem. Soc. – 2010. – V. 31, No 9. – P. 2675–2678.
12. *Dai D.C., Xu S.J., Shi S.L., Xie M.H., Che C.M.* Observation of both second-harmonic and multiphoton-absorption-induced luminescence in ZnO // IEEE Photon. Technol. Lett. – 2006. – V. 18, No 14. – P. 1533–1535.
13. *Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Straßburg M., Dworzak M., Haboeck U., Rodina A.V.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO // Phys. Status Solidi B. – 2004. – V. 241, No 2. – P. 231–260.
14. *Martin R.M., Varma C.M.* Cascade theory of inelastic scattering of light // Phys. Rev. Lett. – 1971. – V. 26, No 20. – P. 1241–1244.
15. *Вашурин Н.С., Попов И.И., Путилин С.Э., Сушенцов Н.И., Степанов С.А.* Метод контроля неоднородности структуры и толщины неорганической нанопленки ZnO в технике фотонного эха // Материалы Шестой междунар. науч. шк. «Наука и инновации – 2011» – Йошкар-Ола: МарГУ, 2011. – С. 66–67.

Поступила в редакцию  
09.11.12

---

**Вашурин Никита Сергеевич** – аспирант кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола, Россия; младший научный сотрудник научно-исследовательского сектора, Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия.

E-mail: [nickita.vashurin@gmail.com](mailto:nickita.vashurin@gmail.com)

**Попов Иван Иванович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола, Россия; главный научный сотрудник научно-исследовательского сектора, Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия.

E-mail: [popov@volgatech.net](mailto:popov@volgatech.net)

**Сидорова Вера Тагировна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электромеханики, Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия.

E-mail: [veranig@yandex.ru](mailto:veranig@yandex.ru)

**Степанов Сергей Александрович** – аспирант кафедры электромеханики, Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия.

E-mail: [stepan\\_mail@mail.ru](mailto:stepan_mail@mail.ru)

**Сушенцов Николай Иванович** – кандидат технических наук, заведующий кафедрой конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола, Россия.

**Путилин Сергей Эдуардович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры фотоники и оптоинформатики, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: [seputilin@yandex.ru](mailto:seputilin@yandex.ru)

**Белоненко Михаил Борисович** – доктор физико-математических наук, профессор, Волгоградский институт бизнеса, г. Волгоград, Россия.