

# Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении

© В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Д.А. Кабанин, В.Л. Лясковский, А.В. Ракова, Tuerdi Wumaier

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: vlyaskovskii@qwires.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2006 г.)

Особенности нелинейного пропускания отдельных ультракоротких импульсов цуга лазера, работающего в режиме синхронизации мод, коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в случае двухфотонного резонансного возбуждения основного оптического перехода объяснены явлениями двухфотонного поглощения и самодефокусировки. Анализ экспериментальных результатов позволил разделить процессы самодефокусировки, определяемые безынерционным изменением показателя преломления за счет взаимодействия мощных импульсов света со связанными электронами и нелинейным изменением коэффициента преломления двухфотонно-возбужденными носителями в квантовой точке.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-17604).

PACS: 73.21.La, 42.65.-k

## 1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется изучению нелинейных оптических свойств полупроводниковых структур пониженной размерности, в частности полупроводниковых квантовых точек (КТ).

Нелинейные оптические явления в КТ представляют интерес как с фундаментальной точки зрения (для определения различных физических свойств КТ), так и с точки зрения их возможного применения в оптоэлектронике [1] (оптические переключатели, ограничители интенсивности света, насыщающиеся поглотители для модуляции добротности и синхронизации мод лазеров и т.д.). Следует отметить, что именно изучение нелинейных оптических свойств КТ CdSe в стеклянной матрице позволило впервые обнаружить усиление и лазерную генерацию на КТ [2,3].

В полупроводниковых КТ могут возникать два вида нелинейности, определяемые связанными и свободными электронами. При взаимодействии световых полей высокой напряженности со связанными электронами безынерционные (классические) нелинейности в прозрачной среде (квадратичные, кубические и т.д.), определяющие зависимость поляризации от амплитуды светового поля, ответственны за процессы генерации гармоник в КТ, многофотонное поглощение, фокусировку или дефокусировку лазерного луча [4]. Динамические, резонансные, гигантские нелинейности, возникающие при возбуждении носителей за счет резонансного поглощения света в КТ, связаны с доминирующим эффектом заполнения состояний [1,5]. При этом значительные нелинейные изменения поглощения и преломления могут быть использованы для управления светом с помощью света,

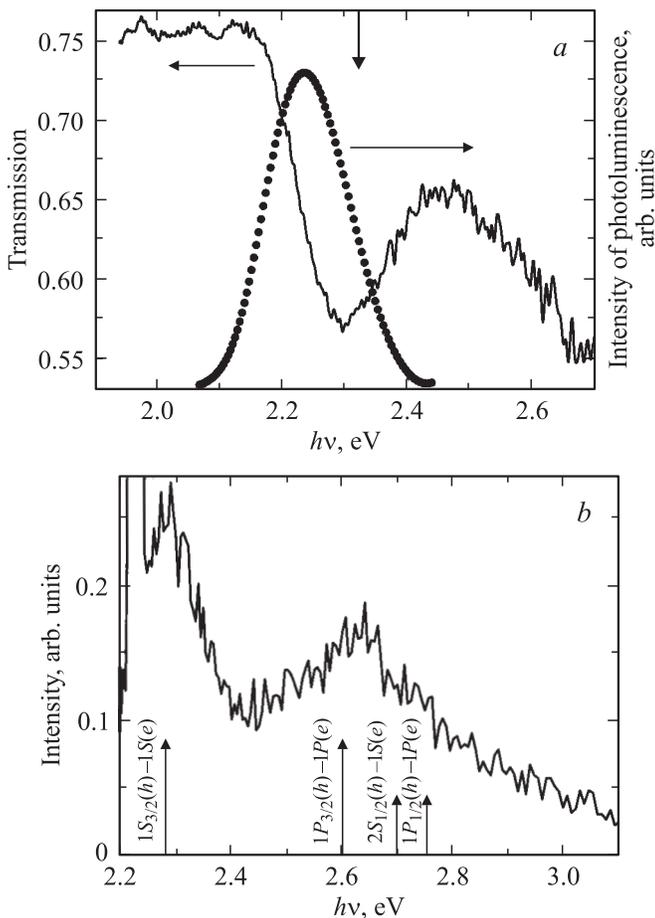
например для создания оптических бистабильных систем [6].

Цель настоящей работы состоит в изучении нелинейных оптических явлений, возникающих при резонансном двухфотонном возбуждении основного оптического  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ -перехода в КТ CdSe/ZnS ультракороткими импульсами лазера разной интенсивности.

## 2. Детали эксперимента

Для изучения особенностей нелинейного поглощения и преломления коллоидного раствора полупроводниковых КТ CdSe/ZnS в толуоле при двухфотонном резонансном возбуждении основного перехода импульсами  $Nd^{3+}$ :YAG-лазера (1.165 eV), работающего в режиме синхронизации мод, были подобраны образцы КТ CdSe/ZnS подходящего размера (радиуса), полученные методом металлоорганического синтеза. Концентрация КТ в коллоидном растворе составляла около  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . На рис. 1 приведены спектры пропускания, люминесценции и возбуждения люминесценции исследованного образца КТ. Радиус КТ ( $2.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ ) определен нами при сравнении энергии основного электронно-дырочного перехода  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$  (энергии максимума и определяемой дисперсией размеров КТ полуширины неоднородно уширенного спектра поглощения) с результатами изучения теоретических зависимостей энергий размерного квантования КТ CdSe от их радиуса [7,8].

Максимум спектра люминесценции сдвинут относительно максимума поглощения основного перехода КТ в область меньших энергий. В КТ малого размера из-за доминирующего электронно-дырочного обменного взаимодействия, пропорционального  $a^{-3}$ , и кристаллического поля возникает расщепление основного дырочного



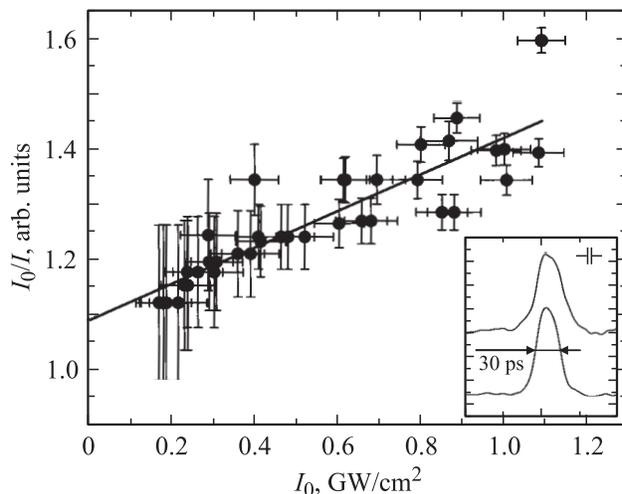
**Рис. 1.** *a*) Спектры пропускания и люминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелкой указана суммарная энергия двух фотонов излучения лазера, использованного для резонансного двухфотонного возбуждения. *b*) Спектр возбуждения фотолюминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелками указаны рассчитанные значения энергий квантовых переходов для квантовых точек с радиусом 2.6 nm (использовались результаты работы [7]). Длина стрелок пропорциональна силе осциллятора соответствующего оптического перехода.

уровня энергии  $1S_{3/2}(h)$  [9] и образуются так называемые темные экситоны, пассивные в оптическом поглощении и проявляющиеся в люминесценции. Дырочное состояние с большей энергией связано с основным электронным состоянием  $1S(e)$  дипольным взаимодействием, что вызывает интенсивное поглощение. Оптически запрещенное состояние с меньшей энергией ответственно за фотолюминесценцию.

Как видно из рис. 1, можно осуществить двухфотонное резонансное возбуждение образца с КТ CdSe/ZnS (суммарная энергия двух фотонов показана стрелкой) излучением основной частоты лазера. При этом преимущественно возбуждаются КТ с радиусом 2.45 nm (переход  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ) и с радиусом 2.6 nm (переход  $1P_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ). В КТ, имеющих дискретный спектр энергии, однофотонные и двухфотонные оптические пе-

реходы разрешены между уровнями энергии, для которых  $\Delta n = 0$  и  $\Delta l = 0$  ( $n$  и  $l$  — главное и орбитальное квантовое число) и из-за смешивания валентных зон  $\Delta n = 1$  и/или  $\Delta l = 2$ . Переходы с  $\Delta l = 1$  (в частности, переход  $1P_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ ) разрешены только для двухфотонных процессов поглощения [10].

Для измерения нелинейного пропускания КТ при резонансном двухфотонном возбуждении использовался простой метод, в котором сравнивалось отношение энергий отдельных ультракоротких импульсов пучка лазера на входе и выходе из кюветы с коллоидным раствором КТ. Для этого пучок импульсов  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера разной интенсивности (длительность измеренного с помощью скоростного фотоэлектронного регистратора Hamamatsu C979 отдельного импульса 30 ps, период повторения импульсов — аксиальный период — 7 ns), прошедший через кювету толщиной 2 mm с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS, и задержанная на 3 ns с помощью оптической линии задержки часть излучения (пучок импульсов) на входе в образец измерены с помощью быстродействующего фотодиода ЛФД-2, подключенного к скоростному осциллографу С7-19. Как показано далее, обнаруженный процесс самовоздействия (самодефокусировки) обусловлен не только связанными, но и двухфотонно-возбужденными носителями. Выбор задержки в 3 ns оправдывается быстрой релаксацией носителей в КТ CdSe/ZnS (измеренное время жизни не превышает 1 ns). В пределах ошибки измерения ( $\pm 5$  ps) длительность отдельных импульсов пучка постоянна (см. вставку на рис. 2). Линейность характеристики фотодиода определялась экспериментально: измеренное пропускание кюветы с толуолом без КТ оставалось постоянным во всем диапазоне изменения энергий от-



**Рис. 2.** Зависимость  $I_0/I$  от  $I_0$  для коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле ( $I_0$  и  $I$  — интенсивности импульсов на входе и выходе из образца). На вставке приведены импульсы возбуждающего излучения, нормированные на максимальное значение интенсивности. Временной интервал между импульсами — пять аксиальных периодов.

дельных импульсов цуга. Для измерения нелинейного изменения показателя преломления коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS между кюветой и фотоприемником устанавливалась диафрагма. Измерение нелинейного (двухфотонного) поглощения осуществлялось без диафрагмы (все излучение, прошедшее через кювету с коллоидным раствором КТ, попадало в фотоприемник).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные значения энергии импульса цуга лазера на входе  $I_0$  и выходе  $I$  из кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении и без диафрагмы позволили получить зависимость  $I_0/I$  от  $I_0$  (рис. 2). В случае нелинейного двухфотонного поглощения изменение интенсивности плоской волны равно

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

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

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

Здесь  $R$  — коэффициент отражения кюветы. Измеренное значение  $e^{\alpha L}/(1-R)^2 = 1.09$ . Экспериментальная зависимость на рис. 2 аппроксимирована прямой (2). Угол наклона прямой на рис. 2 позволяет определить коэффициент двухфотонного поглощения и мнимую часть нелинейной кубической восприимчивости для исследуемого образца коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS [4]:  $\beta = 1.6 \pm 0.2 \text{ cm/GW}$ ,  $\text{Im} \chi^{(3)} \equiv \beta c^2 n^2 / (32\pi^2 \omega) \cong 6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ .

Использование диафрагмы между кюветой и фотоприемником позволяет измерить нелинейное изменение коэффициента преломления КТ. Осциллограмма цуга импульсов, падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в толуоле, приведена на рис. 3. Мы предполагаем, что значительное нелинейное уменьшение амплитуды прошедших через образец импульсов при использовании диафрагмы возникает из-за нелинейного изменения показателя преломления коллоидного раствора КТ  $\Delta n$  (явление самодефокусировки:  $\Delta n < 0$ ). Тепловыми эффектами (изменением  $\Delta n$  за счет изменения температуры образца) можно пренебречь из-за малого поглощения образца и использования ультракоротких импульсов лазера. Незначительное влияние тепловых эффектов подтверждается восстановлением пропускания (рис. 3) для импульсов второй половины цуга (при уменьшении интенсивности импульсов на входе в кювету), которое позволяет исключить также явление фотоиндуцированного поглощения (photodarkening effect [11]), возникающее при больших дозах облучения.

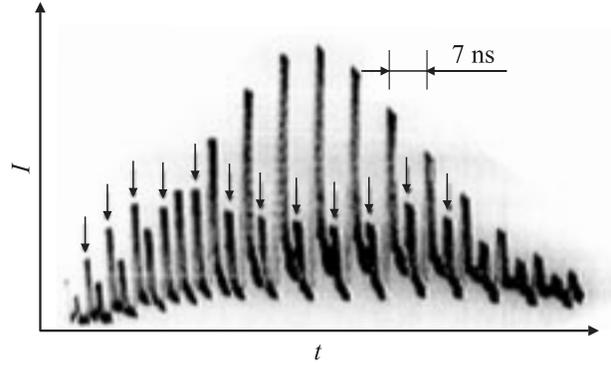


Рис. 3. Осциллограмма импульсов лазера, падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелками указаны импульсы на выходе из кюветы.

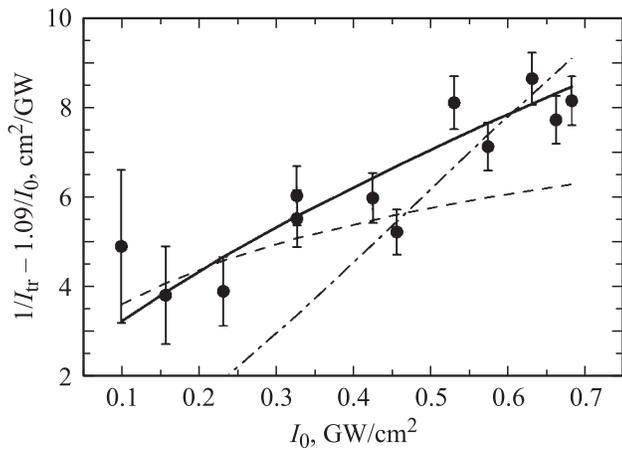
Нелинейное изменение коэффициента преломления может возникать как за счет связанных электронов, так и за счет двухфотонно-возбужденных носителей [12,13]

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

Нелинейное изменение коэффициента преломления связанных электронов имеет вид  $\Delta n^b = \gamma I_0$ , где  $\gamma = 12\pi^2 \text{Re} \chi^{(3)} / cn_0^2$  [4,6]. В последнем выражении  $n_0$  — коэффициент линейного преломления. Часть нелинейного изменения коэффициента преломления, возникающая за счет рефракции, обусловленной двухфотонно-возбужденными носителями,  $\Delta n^f = \xi I_0^2$  может быть охарактеризована эффективной (динамической, инерционной) нелинейной восприимчивостью пятого порядка. Вклад нелинейного коэффициента преломления  $\Delta n^f$  становится существенным при большой интенсивности возбуждающего лазерного импульса. Суммарное изменение коэффициента преломления

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

Мы связываем нелинейное изменение пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (рис. 3) при измерениях с использованием ограниченной апертуры (диафрагмы перед фотоприемником) с двухфотонным поглощением и самодефокусировкой ( $\Delta n < 0$ ). Процесс дефокусировки, по-видимому, доминирует. Резкое падение интенсивности импульса на выходе из кюветы (рис. 3) не может быть объяснено двухфотонным поглощением. Как следует из (1), интенсивность импульса на выходе из двухфотонно-поглощающей системы при увеличении интенсивности возбуждения может достигать лишь уровня ограничения (насыщения):  $I_{\text{sat}} = 1/\beta L$ . Уменьшение интенсивности излучения, прошедшего через диафрагму  $I$ , во всем диапазоне изменения интенсивности импульсов лазера на входе в кювету с коллоидным раствором КТ позволяет сделать вывод о том, что оба коэффициента меньше нуля ( $\gamma < 0$  и  $\xi < 0$ ) и доминирует процесс самодефокусировки.



**Рис. 4.** Результат обработки осциллограммы, приведенной на рис. 3, с учетом (см. текст) линейной и квадратичной зависимости показателя преломления от интенсивности возбуждающего импульса лазера (сплошная линия), с учетом только линейной ( $\gamma = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{erg}^{-1}$ ) (штриховая линия) или только квадратичной ( $\xi = 5.5 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{erg}^{-2}$ ) (штрихпунктир) зависимости. Точками показаны экспериментальные значения  $1/I - k/I_0$  при разной интенсивности импульса  $I_0$  на входе в образец.

Для сравнения экспериментальных результатов (рис. 4) с результатами численного расчета удобно сравнивать измеренную зависимость  $1/I - K/I_0$  от  $I_0$  с вычисленной. Измеренное значение  $k \equiv e^{aL}/(1-R)^2 = 1.09$ . Использовалась модель, позволяющая определить особенности распространения волнового фронта луча лазера в нелинейной среде с зависящим от интенсивности импульса лазера показателем преломления  $n = n_0 + \gamma I + \xi I^2$ . Луч лазера имеет гауссово распределение интенсивности в поперечном сечении:  $I = I_0 \exp[-4 \ln 2(r/w)^2]$  ( $r$  — поперечная координата,  $w$  — полуширина луча). Учитывались изменение показателя преломления в нелинейной среде для разных участков волнового фронта и соответствующее изменение скорости распространения различных частей волнового фронта. Скорость распространения центральной части луча больше, чем на периферии: развивается процесс самодефокусировки. При расчете положение и форма волнового фронта в момент времени  $t$  определялись его положением и формой в предыдущий момент времени  $t'$ . Итак, распространение световой волны в нелинейной среде удастся описать с помощью рекуррентных формул. При расчете учитывался также измеренный коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta$  КТ CdSe/ZnS. Рассчитанная зависимость  $1/I_{\text{tr}} - 1.09/I_0$  от  $I_0$  согласуется с измеренной при  $\gamma = -1.9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{erg}^{-1}$  ( $\text{Re } \chi^{(3)} \cong \cong -7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ ) и  $\xi = -1.8 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{erg}^{-2}$ . Следует отметить, что в самом толуоле возникает самофокусировка ( $\text{Re } \chi^{(3)} \cong 3.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$  [14]) при значительно больших уровнях возбуждения.

Представление результатов в виде, приведенном на рис. 4, позволяет разделить влияние нелинейных добавок к коэффициенту преломления за счет связанных ( $\gamma I_0$ ) и двухфотонно-возбужденных ( $\xi I_0^2$ ) электронов. При изменении линейной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении  $\gamma$ ) график сдвигается по вертикали, а при изменении квадратичной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении  $\xi$ ) прежде всего изменяется его крутизна. Как видно из рис. 4, только учет обоих механизмов нелинейного преломления позволяет объяснить процесс самодефокусировки в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS.

## 4. Заключение

Обнаруженные особенности нелинейного изменения пропускания ультракоротких мощных импульсов лазера коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS в толуоле при двухфотонном резонансном возбуждении основного оптического перехода  $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$  в КТ CdSe/ZnS с радиусом  $2.6 \pm 0.4 \text{ nm}$  объяснены процессом двухфотонного резонансного поглощения в КТ и явлением самовоздействия — самодефокусировки. Измеренное значение коэффициента двухфотонного поглощения в образце с концентрацией КТ около  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$   $\beta = 1.6 \pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{GW}$  сопоставимо с величинами  $\beta$  в объемном полупроводнике. Экспериментальные результаты, полученные при наблюдении явления самодефокусировки, удается объяснить, если учесть линейную и квадратичную зависимость нелинейного изменения коэффициента преломления от интенсивности ультракоротких импульсов лазера на входе в образец коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле. Мы считаем, что линейная по интенсивности добавка обусловлена безынерционным изменением показателя преломления при взаимодействии мощных импульсов света со связанными носителями, а квадратичная — нелинейным изменением коэффициента преломления двухфотонно-возбужденными носителями в КТ.

Величина нелинейной кубической восприимчивости  $\text{Re } \chi^{(3)}$  коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле ( $\text{Re } \chi^{(3)} \approx -10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ ) на порядок и более превосходит значения кубической восприимчивости объемных полупроводников [15]. По-видимому, это связано с резонансным увеличением нелинейной кубической восприимчивости в КТ.

## Список литературы

- [1] H.M. Gibbs, G. Khitrova, N. Peyghambarian. Nonlinear Photonics. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1990).
- [2] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов, Д.К. Окорок. Письма в ЖЭТФ **54**, 441 (1991).
- [3] V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Y.V. Vandishev. Solid State Commun. **81**, 227 (1992).
- [4] Д.Н. Клышко. Физические основы квантовой электроники. Наука, М. (1986).

- [5] M.J. Kelly. Low-dimensional semiconductors. Clarendon press, Oxford (1995).
- [6] X. Гиббс. Оптическая бистабильность. Управление светом с помощью света. Мир, М. (1988).
- [7] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, A.L. Efros. J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100 (1993).
- [8] J.B. Xia. Phys. Rev. B **40**, 8500 (1989).
- [9] M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, A.L. Efros, M. Rosen. Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).
- [10] R. Tommasi, M. Lepore, M. Ferrara, I.M. Catalano. Phys. Rev. B **46**, 12 261 (1992).
- [11] Robert A. Morgan, Seung-Han Park, Stephan W. Koch, N. Peighambarian. Semicond. Sci. Technol. **5**, 544 (1990).
- [12] A.A. Said, M. Sheik-Bahaе, D.J. Hagan, T.H. Wei, J. Wang, J. Young, E.W. Van Stryland. J. Opt. Soc. Am. B **9**, 405 (1992).
- [13] B.L. Justus, R.J. Tonucci, A.D. Berry. Appl. Phys. Lett. **61**, 3151 (1992).
- [14] N.P. Xuan, J.-L. Ferrier, J. Gazengel, G. Rivoire. Opt. Commun. **51**, 433 (1984).
- [15] I. Gerdova, A. Hache. Opt. Commun. **246**, 205 (2005).