

Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

© В.С. Днепровский¹, Е.А. Жуков¹, М.В. Козлова¹, Т. Wumaier², Dau Sy Hieu³, М.В. Артемьев⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi, China

³ Institute of Technology, HoChiMinh City, Vietnam

⁴ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

E-mail: scon281@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 3 ноября 2009 г.)

Обнаруженное насыщение поглощения и дифракция френелевского типа ультракоротких импульсов лазера при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe/ZnS (сильно поглощающий коллоидный раствор) объяснены процессами заполнения состояний двухуровневой системы с зависящим от интенсивности света временем жизни возбужденного состояния и самодифракцией луча лазера из-за формирования канала прозрачности и наведенной диафрагмы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-02-00205 и 08-02-90102).

1. Введение

В последние годы возрастает интерес к изучению нелинейных оптических явлений в полупроводниковых наноструктурах (квантовых ямах, множественных квантовых ямах, сверхрешетках, квантовых проводах и квантовых точках (КТ)) и к их использованию при создании новых оптоэлектронных устройств. Два типа оптических нелинейных процессов могут проявляться в полупроводниковых наноструктурах.

1) Нелинейные оптические явления, обусловленные безынерционными (классическими) нелинейностями и возникающие при взаимодействии оптического поля высокой напряженности со связанными электронами. К ним следует отнести генерацию оптических гармоник, многофотонное поглощение, фокусировку и дефокусировку лазерного излучения и т. д.

2) Нелинейные оптические явления, определяемые динамическими (инерционными) нелинейностями в поглощающих средах при возбуждении свободных носителей интенсивным светом. Величины динамических нелинейностей могут резко возрастать (их называют гигантскими) при резонансном возбуждении наноструктур. Гигантские нелинейности могут быть использованы для создания оптических переключателей, насыщающихся поглотителей для синхронизации мод лазеров, нелинейных световых фильтров в широком спектральном диапазоне и т. д.).

Настоящая работа посвящена изучению нелинейных оптических процессов в полупроводниковых КТ в случае резонансного возбуждения основного дискретного опти-

ческого электронно-дырочного (экситонного) перехода ультракороткими импульсами лазера, т. е. нелинейным оптическим явлениям второго типа. Известно [1], что доминирующий нелинейный оптический процесс в полупроводниковых КТ при возбуждении одной и более электронно-дырочных пар отдельной КТ — заполнение состояний, сопровождающееся уменьшением (насыщением) поглощения. Следует отметить, что с изучения Вавиловым с сотрудниками [2] нелинейного поглощения при резонансном возбуждении дискретного оптического перехода в урановом стекле мощной световой искрой началось развитие нелинейной оптики в 1926 г. Отклонение от закона линейного поглощения Бугера (уменьшение поглощения с ростом возбуждающего излучения) объяснено в [2,3] 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 поглощать свет прежним образом“ [3].

Для анализа нелинейного поглощения при резонансном возбуждении среды (в том числе КТ) мощным световым потоком удобно использовать модель насыщения поглощения двухуровневой системы с заданным временем жизни возбужденного состояния, позволяющую определить изменение во времени населенности за счет вынужденных и спонтанных переходов [4]. В работах [1,5,6] при сравнении результатов экспериментов по измерению зависимости нелинейного поглощения в КТ

от интенсивности возбуждающего света лазера с результатами расчетов время жизни возбужденного состояния КТ авторы считают постоянным (не зависящим от уровня возбуждения), что, по-видимому, справедливо лишь при умеренных значениях интенсивности возбуждения.

Как показано в [7–9], при возбуждении более одной электронно-дырочной пары на КТ время жизни возбужденного состояния резко уменьшается из-за Оже-рекомбинации. Можно предположить, что Оже-рекомбинация должна приводить к уменьшению темпа насыщения поглощения с ростом интенсивности возбуждающего излучения. Выявление влияния времени жизни возбужденного состояния КТ, изменяющегося с ростом интенсивности возбуждающего излучения, на процесс насыщения поглощения КТ было предметом изучения первой части настоящей работы.

Цель второй части работы — изучение особенностей распространения (эффектов самовоздействия) лазерного луча, вырывающего насыщение поглощения (просветление) коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS.

2. Детали эксперимента

Эксперименты по нелинейному поглощению и самовоздействию ультракоротких импульсов света при резонансном возбуждении основного оптического экситонного перехода проводились в сферических КТ CdSe с оболочкой из ZnS и препятствующим их слипанию гидрофобным триоктилфосфиновым слоем на внешней поверхности. КТ были получены методом металлоорганического синтеза фирмой NFM LTD (Республика Беларусь). Для резонансного возбуждения основного $1S_{3/2}(h)–1S(e)$ экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS использовались мощные, выделенные из цуга импульсов и усиленные одиночные короткие (30 ps) импульсы Nd:YAG-лазера, работающего в режиме синхронизации мод, преобразованные в излучение второй гармоники (2.33 eV). Резонансное возбуждение осуществлялось подбором КТ подходящего размера (радиуса). При этом энергия основного экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS определялась из спектров пропускания и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ). Изменение концентрации КТ в коллоидном растворе (гексане) позволяло подбирать образец с необходимым линейным поглощением на резонансной длине волны.

Следует отметить, что для получения спектров ВФЛ использовался модифицированный метод [10]. При традиционном методе выделяется узкая полоса из неоднородно уширенного (из-за дисперсии размеров КТ) спектра люминесценции и измеряется зависимость интенсивности люминесценции в этом спектральном диапазоне от длины волны возбуждающего света. Возможности Pixis 256 CD-камеры позволяют измерить большое число спектров фотолюминесценции за короткое время, используя в каждом случае для возбуждения световой

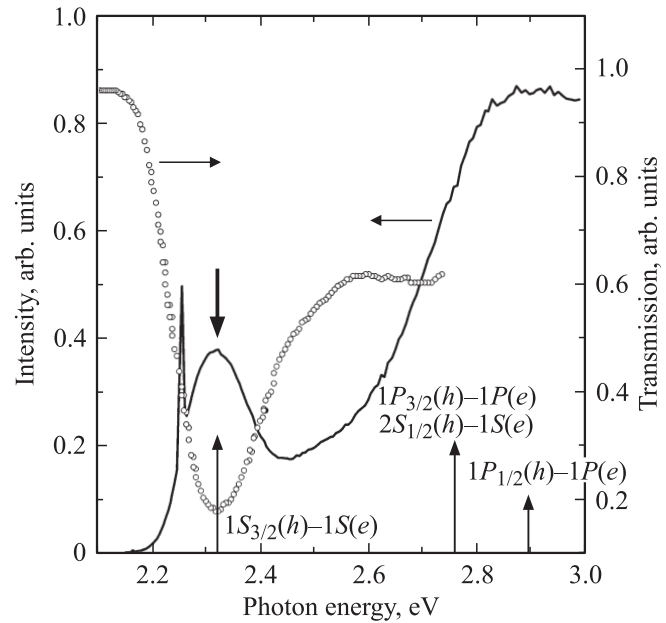


Рис. 1. Спектры пропускания и возбуждения фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS. Жирной стрелкой указана энергия возбуждающего экситоны в квантовых точках излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера.

луч с новой длиной волны с шагом $\Delta\lambda \approx 1$ nm. Таким образом, спектры ВФЛ с разной длиной волны регистрации (для КТ разного размера) можно получить из ансамбля спектров фотолюминесценции.

На рис. 1 представлены спектр пропускания коллоидного раствора КТ и спектр ВФЛ на длине волны 552 nm. Эта длина волны люминесценции соответствует тем КТ в ансамбле КТ, характеризующемуся дисперсией размеров, которые имеют максимальное поглощение на длине волны основного экситонного перехода. Всплеск на длине волны 552 nm — след от возбуждающего светового луча на длине волны, соответствующей максимуму спектра люминесценции. В КТ CdSe оптические переходы, связанные с поглощением и люминесценцией, не совпадают по частоте. Стоксов сдвиг (обнаруженный длинноволновый сдвиг максимума спектра люминесценции на 80 meV по отношению к максимуму спектра поглощения) возникает из-за внутрискристаллического поля в гексагональной решетке, отклонения от сферической формы КТ и электронно-дырочного обменного взаимодействия [11–13]. Обменное взаимодействие зависит от радиуса КТ ($\approx R^{-3}$) и значительно возрастает в КТ малого радиуса. Обменное взаимодействие ответственно за расщепление экситонного перехода на оптически активное поглощающее состояние и оптически пассивное излучающее состояние. Оптически пассивный экситон (dark exciton) ответствен за люминесценцию КТ CdSe, сопровождающуюся взаимодействием с LO-фононами.

Радиус КТ (2.5 ± 0.4 nm) и дисперсия размеров были определены при сравнении энергии максимума спектра ВФЛ и полуширины спектра пропускания (рис. 1) с

результатами теоретических расчетов [14] зависимости энергии квантовых переходов в КТ CdSe от радиуса.

Для определения зависимости пропускания кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS от интенсивности возбуждения измерялась энергия лазерного импульса на ее входе и выходе. Кроме того, использование фотоприемника со специальной ПЗС-матрицей позволило измерить профиль интенсивности луча лазера на выходе из кюветы. При этом концентрация КТ в коллоидном растворе была около 10^{17} cm^{-3} , а измеренное линейное пропускание кюветы с коллоидными КТ — 0.02.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлено измеренное отношение энергии прошедшего через кювету с коллоидным раствором КТ импульса к энергии импульса на входе в кювету в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения. Следует отметить замедление темпа увеличения пропускания и даже уменьшение (!) пропускания при высоких уровнях возбуждения. Это обстоятельство мы связываем с изменением (уменьшением) времени жизни экситонов в КТ из-за доминирующего при больших уровнях возбуждения процесса Оже-рекомбинации.

При анализе нелинейного поглощения ультракоротких мощных импульсов лазера в случае резонансного возбуждения в КТ CdSe/ZnS основного оптического экситонного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ нами использована модель заполнения состояний (насыщения поглощения)

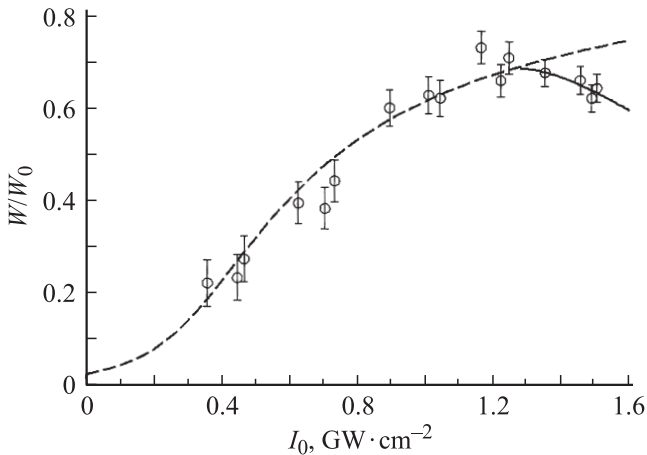


Рис. 2. Зависимость отношения энергии прошедшего через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS импульса к энергии импульса на входе в кювету от интенсивности входного импульса. Штриховая линия — результат расчета при постоянном времени жизни возбужденного экситона (умеренные интенсивности возбуждения — менее одной электронно-дырочной пары в отдельной квантовой точке); сплошная линия — результат расчета при уменьшающемся времени жизни возбужденного состояния (более одной электронно-дырочной пары в отдельной квантовой точке).

двухуровневой системы. Для двухуровневой системы (в нашем случае коллоидного раствора КТ) можно получить следующие уравнения для определения изменения во времени населенности n электронов в возбужденном состоянии и изменения поглощения света [15]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I(x, t)(N - 2n)\sigma - \frac{n}{\tau_{\text{ex}}}, \quad (1)$$

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

В уравнениях (1), (2) $I(x, t)$ — поток фотонов на глубине x в момент времени t , σ — сечение поглощения одной КТ, τ_{ex} — время жизни в возбужденном состоянии, N — полное число КТ в единице объема.

Следуя [15], можно с учетом (1) и (2) получить уравнение в безразмерной форме для определения изменения во времени пропускания $T(\chi_1, \tau)$ коллоидного раствора КТ фиксированной толщины x_1 , где $\chi_1 = N\sigma x_1 = -\ln T_0$,

$$\frac{d}{d\tau}(\ln T) + \ln T = 2\beta f(\tau)(1 - T) + \ln T_0. \quad (3)$$

В уравнении (3) безразмерное время $\tau \equiv t/\tau_{\text{ex}}$, $\beta \equiv \sigma I_0 \tau_{\text{ex}}$, I_0 — поток фотонов лазера на входе в кювету с коллоидным раствором, T_0 — пропускание коллоидного раствора КТ толщиной x_1 при низком уровне возбуждения (в отсутствие нелинейного поглощения); функцией $f(\tau)$ аппроксимирована форма импульса лазера. Форму импульса 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,

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

где $\Delta t = (\Delta\tau)\tau_{\text{ex}}$ — длительность импульса лазера.

Сопоставление измеренной зависимости пропускания от интенсивности возбуждающего излучения I_0 с результатами численного решения уравнения (3) указывает (рис. 2) на необходимость учитывать уменьшение времени релаксации τ_{ex} с ростом I_0 . Время релаксации постоянно при умеренных значениях интенсивности, а при больших интенсивностях (при возбуждении более одной электронно-дырочной пары в отдельной КТ) $\tau_{\text{ex}} \approx I_0^{-2}$ из-за доминирующего процесса Оже-рекомбинации [7–9]. При больших уровнях возбуждения уравнение (3) можно преобразовать к виду

$$\frac{d}{d\tau}(\ln T) + \ln T = 2\sigma\gamma I_0^{-1} f(\tau)(1 - T) + \ln T_0. \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, результаты численного расчета с использованием уравнения (4) согласуются с результатами эксперимента при больших интенсивностях возбуждающих КТ лазерных импульсов.

Необходимо отметить, что для двухуровневой системы при умеренных интенсивностях возбуждающих

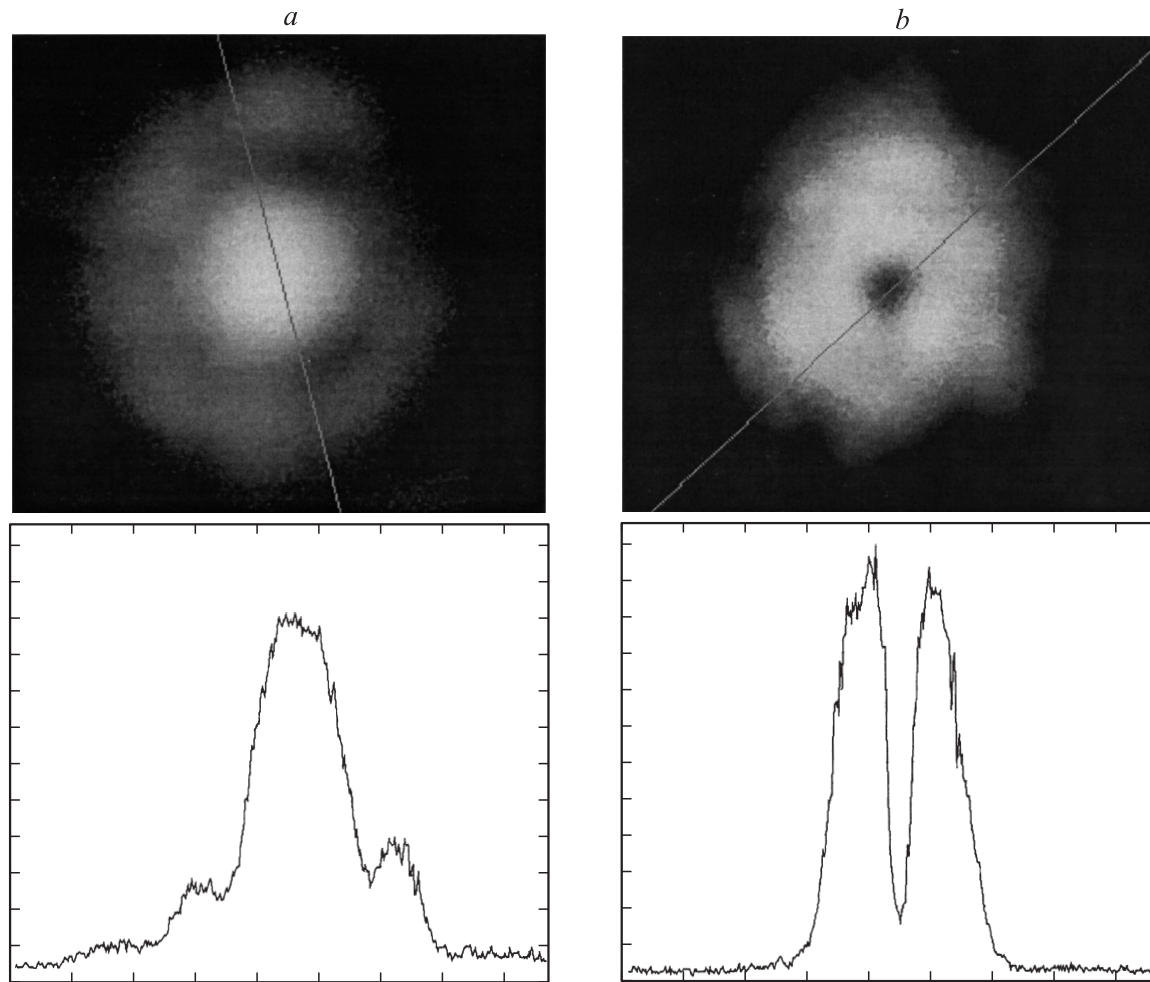


Рис. 3. Профиль и распределение интенсивности луча лазера вдоль выделенного направления на выходе из кюветы с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS при интенсивности лазерного импульса на входе в образец 1 (a) и 1.2 GW/cm² (b).

импульсов эффект заполнения состояний приводит к изменению формы [15] прошедшего через образец импульса — к его укорочению и асимметрии из-за значительного поглощения его переднего фронта. Поэтому для сравнения результатов эксперимента с результатами расчетов с помощью уравнений (3) и (4) были определены интенсивности прошедших импульсов $I_{tr} = f(\tau)T(\tau)$ и после интегрирования по времени их энергии.

Помимо эффекта заполнения состояний ряд процессов может вызывать изменение поглощения на частоте основного экситонного перехода КТ при возбуждении мощным излучением лазера: штарковский сдвиг экситонного перехода, нагрев образца при поглощении света, деградация (увеличение поглощения) при значительных дозах облучения образцов.

При больших интенсивностях возбуждающего излучения из-за Оже-процесса электрон или дырка, преодолевшие соответствующие барьеры, могут быть захвачены на поверхности [16]. Эффект Штарка, вызванный локальным электрическим полем, ответствен за ионизацию КТ и за низкочастотный сдвиг экситонного перехода. Как

видно из рис. 1, штарковский сдвиг спектров поглощения в область меньших длин волн при больших уровнях возбуждения может вызвать уменьшение поглощения. Однако при больших уровнях возбуждения нами обнаружено увеличение поглощения (рис. 2).

Нагрев коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (повышение температуры при поглощении ультракоротких импульсов лазера по оценкам не превышало 10 К) и соответствующий низкочастотный сдвиг основного экситонного перехода могут привести лишь к дополнительному уменьшению, а не увеличению поглощения.

При превышении определенного порога интенсивности возбуждающих лазерных импульсов и при большой дозе облучения (большом числе возбуждающих импульсов) увеличивается поглощение КТ [17,18]. Результаты, приведенные на рис. 2, были получены при интенсивностях возбуждающего излучения, не превышавших порог возникновения этого эффекта. Последнее обстоятельство подтверждалось идентичной зависимостью пропускания КТ как при увеличении, так и при уменьшении интенсивности возбуждающих лазерных импуль-

сов. Таким образом, эффект насыщения можно считать доминирующим процессом, вызывающим просветление коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS.

Для изучения особенностей распространения лазерного луча в режиме насыщения поглощения основного $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ экситонного перехода в коллоидных КТ CdSe/ZnS измерен профиль интенсивности лазерного луча на входе и выходе из кюветы. На рис. 3, *a, b* представлены результаты измерения профиля интенсивности лазерного луча на выходе из кюветы с сильно поглощающим ($\alpha \cong 40 \text{ cm}^{-1}$) коллоидным раствором КТ при резонансном возбуждении основного экситонного перехода. Кольцевое распределение интенсивности с максимальным или минимальным значением интенсивности в центре обнаружено на выходе из кюветы только при большой интенсивности возбуждающих лазерных импульсов на входе. При этом в возбуждающем лазерном луче измеренное распределение интенсивности в поперечном сечении имеет гауссову форму, т.е. интенсивность излучения плавно спадает от центра к периферии.

Обнаруженное распределение интенсивности излучения на выходе из кюветы с коллоидным раствором КТ 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) Процесс заполнения состояний (эффект насыщения поглощения) приводит к просветлению коллоидного раствора КТ, практически непрозрачного при малой интенсивности света. Как показано выше, даже при уменьшении времени жизни экситонов при высоких уровнях возбуждения из-за безызлучательной Оже-релаксации пропускание остается значительным (рис. 2). Таким образом, мощный луч излучения на удвоенной частоте лазера, соответствующей резонансному возбуждению электронно-дырочного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ в КТ CdSe/ZnS, формирует канал прозрачности, внутри которого из-за сильного насыщения мало поглощение. Интенсивный свет может проникать в глубь коллоидного раствора на гораздо большие расстояния, чем ненасыщающий слабый свет в линейном режиме.

2) По мере проникновения в коллоидный раствор КТ луча света, имеющий гауссово распределение в поперечном сечении, теряет слои малой интенсивности из-за гораздо большего поглощения, чем в центре на оси луча. Происходит „обдирание“ луча [19,20] — стрип-эффект, приводящий к изменению профиля луча, края которого из плавных становятся резкими. Возникает наведенная „жесткая“ диафрагма.

3) Дифракцией френелевского типа на круглом „отверстии“ можно объяснить образование колец с максимумом или минимумом интенсивности в центре (рис. 3, *a, b*), так как диаметр наведенной диафрагмы зависит от интенсивности света.

4. Заключение

В поглощающих свет полупроводниковых КТ основной нелинейный оптический эффект — насыщение поглощения (просветление), связанное с заполнением состояний, — удается объяснить, привлекая простую модель насыщения двухуровневой среды. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что при этом следует учитывать зависимость времени жизни возбужденного состояния от интенсивности света при больших значениях интенсивности света. Именно учет уменьшения времени жизни экситонов в КТ из-за Оже-рекомбинации позволил объяснить замедление темпа роста пропускания и даже уменьшение пропускания с ростом интенсивности возбуждающего излучения коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ экситонного перехода мощными ультракороткими импульсами второй гармоники Ng:YAG-лазера.

Обнаруженная дифракция френелевского типа при резонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ, по-видимому, возникает из-за доминирующего процесса самодифракции — явления самовоздействия, при котором свет влияет на параметры среды, а измененная среда оказывает влияние на особенности распространения света. Насыщение поглощения приводит к изменению коэффициента преломления — к его увеличению или уменьшению в зависимости от расстройки частоты возбуждающего излучения от резонансной. С ростом интенсивности света на частотах ниже резонансной коэффициент преломления уменьшается, а выше резонансной — возрастает. Соответствующая зависимость коэффициента преломления от интенсивности света может привести к развитию процесса самофокусировки или самодефокусировки [1]. В настоящей работе эксперименты проведены при точном резонансе для большинства КТ, имеющих дисперсию размеров, что позволяет объяснить полученные результаты доминирующим нелинейным изменением коэффициента поглощения (просветлением коллоидного раствора КТ), образованием канала прозрачности, ограничением поперечного сечения луча из-за стрип-эффекта, возникновением наведенной жесткой диафрагмы и самодифракцией луча второй гармоники неодимового лазера.

Обнаруженные явления следует учитывать при разработке оптоэлектронных устройств (нелинейных насыщающихся фильтров, оптических переключателей, лазеров и др.), которые содержат КТ большой концентрации (например, коллоидные растворы, кристаллы с регулярно расположенными КТ, стекла с полупроводниковыми нанокристаллами).

Список литературы

- [1] H.M. Gibbs, G. Khitrova, N. Peyghambarian. Nonlinear photonics. Springer-Verlag, Berlin (1990). 209 p.
- [2] S.I. Wawilov, W.L. Lewschin. Z. Phys. **35**, 932 (1926).

- [3] С.И. Вавилов. Микроструктура света. АН СССР, М. (1950). С. 70.
- [4] Д.Н. Клышко. Физические основы квантовой электроники. Наука, М. (1986). 293 с.
- [5] S.H. Park, M.P. Casey, J. Falk. *J. Appl. Phys.* **73**, 8041 (1993).
- [6] S.H. Park, R. Morgan, M. Lindberg, S.W. Koch, N. Peyghambarian. *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 2097 (1990).
- [7] D. Chepic, A.L. Efros, A. Ekimov, M. Ivanov, V.A. Kharchenko, I. Kudriavtsev. *J. Lumin.* **47**, 113 (1990).
- [8] V.A. Kharchenko, M. Rosen. *J. Lumin.* **70**, 158 (1996).
- [9] V. Dneprovskii, A. Efros, A. Ekimov, V. Klimov, I. Kudriavtsev, M. Novikov. *Solid State Commun.* **74**, 555 (1990).
- [10] V. Dneprovskii, D. Kabanin, V. Lyascovskii, A. Santalov, T. Wumaier, T.G. Dang, E. Zhukov. *Phys. Status Solidi C* **5**, 2507 (2008).
- [11] A.L. Efros. *Phys. Rev. B* **46**, 7448 (1992).
- [12] A.L. Efros, A. Rodina. *Phys. Rev. B* **47**, 10 005 (1993).
- [13] M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendy, A.L. Efros, M. Rosen. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995).
- [14] A.I. Ekimov, F. Hashe, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yaseva, A.V. Rodina, A.L. Efros. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993).
- [15] A.C. Selden. *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 743 (1967).
- [16] D. Norris, A. Sacra, C. Murray, M. Bavendi. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994).
- [17] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lucasik, C. Flytzanis. *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 5 (1987).
- [18] M. Mitsunaga, H. Shinojima, K. Kubodera. *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1448 (1988).
- [19] K. Tai, H.V. Gibbs, M. Rushford, N. Peyghambarian, J.S. Satchell, M.G. Boshier, R.J. Ballagh, W.J. Sandle, M. LeBerre, E. Ressayre, A. Tallet, J. Teichmann, Y. Claude, E.P. Mattar, P.D. Drummond. *Opt. Lett.* **9**, 243 (1984).
- [20] V.L. Debrov, L.A. Melnikov, A.D. Novikov, S.K. Potapov. *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1079 (1990).