

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} 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

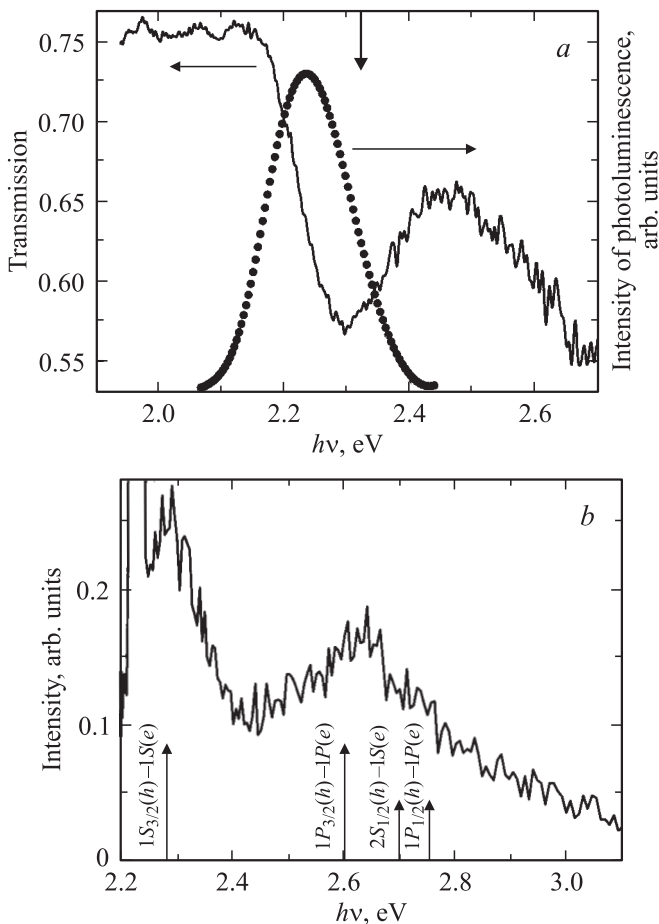


Рис. 1. *a*) Спектры пропускания и люминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелкой указана суммарная энергия двух фотонов излучения лазера, использованного для резонансного двухфотонного возбуждения. *b*) Спектр возбуждения фотолуминесценции коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелками указаны рассчитанные значения энергий квантовых переходов для квантовых точек с радиусом 2.6 нм (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 фотолуминесценцию.

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 нм (переход $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$) и с радиусом 2.6 нм (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 мм 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 (± 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-

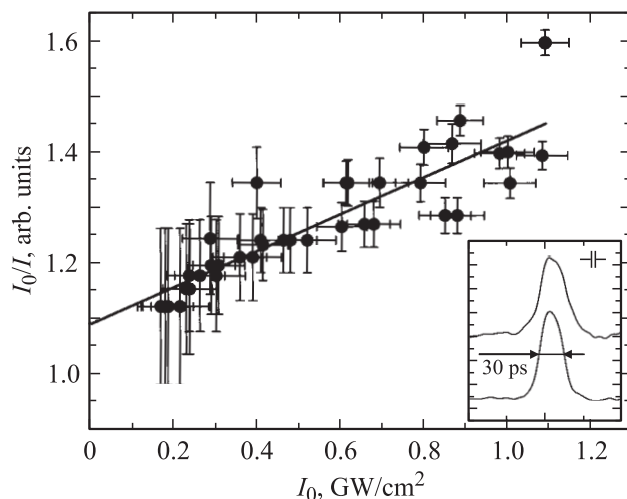


Рис. 2. Зависимость I_0/I от I_0 для коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле (I_0 и I — интенсивности импульсов на входе и выходе из образца). На вставке приведены импульсы возбуждающего излучения, нормированные на максимальное значение интенсивности. Временной интервал между импульсами — 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 α и β — 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 Δn (явление самодефокусировки: $\Delta n < 0$). Тепловыми эффектами (изменением Δn 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.

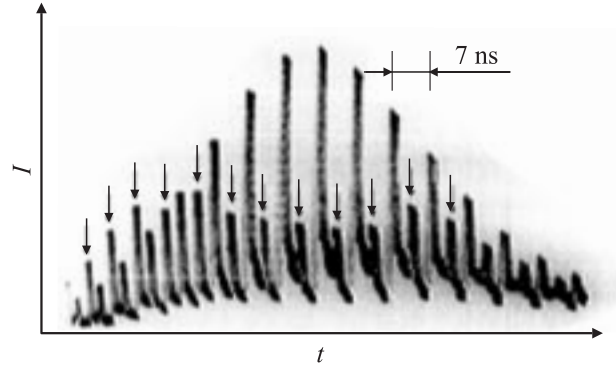


Рис. 3. Осциллограмма импульсов лазера, падающих и прошедших через кювету с коллоидным раствором квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле. Стрелками указаны импульсы на выходе из кюветы.

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 Δn^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.

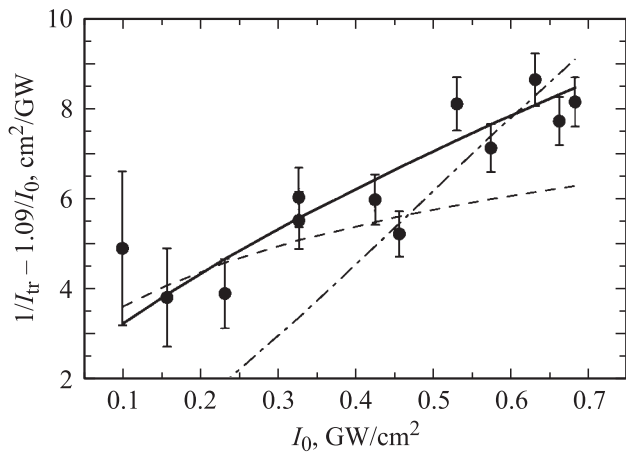


Рис. 4. Результат обработки осциллограммы, приведенной на рис. 3, с учетом (см. текст) линейной и квадратичной зависимости показателя преломления от интенсивности возбуждающего импульса лазера (сплошная линия), с учетом только линейной ($\gamma = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{erg}^{-1}$) (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 β 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 (γI_0) и двухфотонно-возбужденных (ξI_0^2) электронов. При изменении линейной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении γ) график сдвигается по вертикали, а при изменении квадратичной по интенсивности части коэффициента преломления (при изменении ξ) 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} cm^{-3} $\beta = 1.6 \pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{GW}$ сопоставимо с величинами β 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).