

Самодифракция ультракоротких импульсов лазера при резонансном возбуждении экситонов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS

В.С.Днепровский, М.В.Козлова, А.М.Смирнов

Обнаружены два типа самодифракции при резонансном возбуждении мощным пикосекундным импульсным лазерным излучением основного электронно-дырочного (экситонного) перехода в сильно поглощающем коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS. В первом случае насыщение поглощения (просветление) на частоте экситонного перехода и штарковский сдвиг линии экситонного поглощения приводят к созданию канала прозрачности и самодифракции лазерного пучка на наведенной круглой диафрагме, а во втором самодифракция двух лазерных пучков, пересекающихся в кювете с коллоидным раствором квантовых точек, возникает на наведенной ими дифракционной решетке. Анализируются физические процессы, ответственные за нелинейные оптические свойства квантовых точек CdSe/ZnS и обнаруженные эффекты самовоздействия.

Ключевые слова: полупроводниковые квантовые точки, самодифракция, экситон, наведенная дифракционная решетка, насыщение поглощения, эффект Штарка.

1. Введение

В последние годы возник повышенный интерес к изучению нелинейно-оптических свойств экситонов в коллоидных полупроводниковых квантовых точках (КТ) (экситонным переходом в них называется основной электронно-дырочный переход, чтобы подчеркнуть сильное кулоновское взаимодействие электрона и дырки). В полупроводниковых КТ могут возникать оптические нелинейности двух типов. Во-первых, безынерционная (классическая) нелинейность в прозрачной среде при взаимодействии света со связанными электронами, ответственная за процессы двухфотонного поглощения, генерации гармоник, нелинейного изменения показателя преломления и др. Во-вторых, динамическая (резонансная, сильная) нелинейность в поглощающей среде при возбуждении свободных носителей (нелинейное поглощение и преломление, возникающие в результате эффекта заполнения состояний). Кроме того, изменение поглощения и преломления может быть обусловлено штарковским сдвигом основного электронно-дырочного перехода под действием наведенного электрического поля.

Изучение нелинейных оптических эффектов в КТ представляет большой интерес как для выявления их фундаментальных свойств, так и для возможного применения в науке и технике (лазеры на КТ, оптическое ограничение, насыщающиеся поглотители для модуляции добротности и синхронизации мод лазеров, оптические переключатели и т.д.). Эффективность нелинейно-оптических устройств зависит от величин нелинейного изменения поглощения

и/или преломления. Эти нелинейности возрастают при резонансном возбуждении экситонов. В то время как в объемных полупроводниках множество различных процессов (экранирование экситонов, заполнение зоны, перенормировка ширины запрещенной зоны и т.д.) могут вносить вклад в нелинейный показатель поглощения и преломления, в полупроводниковых КТ основными эффектами, ответственными за зависимое от интенсивности возбуждающего света изменение поглощения и преломления, являются насыщение экситонного поглощения в результате заполнения состояния и штарковский сдвиг экситонного перехода [1–6]. Вследствие зависимости энергетического спектра КТ от их размера возможно подобрать КТ соответствующего размера для резонансного одно- и двухфотонного возбуждения основного электронно-дырочного (экситонного) перехода, используя импульсы излучения Nd³⁺:YAG-лазера с пассивной синхронизацией мод и его второй гармоники.

Целью нашей работы является изучение особенностей нелинейных и электрооптических процессов, которые возникают в случае одно- и двухфотонного резонансного возбуждения основных разрешенных экситонных переходов в коллоидных КТ CdSe/ZnS и приводят к эффектам самодифракции. Самодифракция является эффектом самовоздействия световых пучков, распространяющихся в среде, свойства которой зависят от интенсивности света. Два типа самодифракции могут возникнуть в резонансно поглощающих коллоидных КТ. В случае эффективного уменьшения поглощения на частоте основного экситонного перехода мощный лазерный импульс создает канал прозрачности, и, как следствие, может возникнуть самодифракция на наведенной диафрагме. Два мощных лазерных пучка, пересекающихся в поглощающей или прозрачной нелинейной среде, могут создать динамическую дифракционную решетку ввиду периодического пространственного изменения поглощения и/или преломления в поле наведенной стоячей волны и, как следствие, дифрагировать на наведенной решетке (самодифракция).

В.С.Днепровский, М.В.Козлова, А.М.Смирнов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: scon281@phys.msu.ru, marija-kozlova@yandex.ru, hieroglifics@mail.ru

Поступила в редакцию 13 июня 2013 г.

2. Используемые образцы и техника эксперимента

Сферические КТ CdSe с барьерным монослоем ZnS и гидрофобным слоем на поверхности, препятствующим их слипанию, были выращены методом металлоорганического синтеза (компания NFM LTD, Республика Беларусь). Нелинейное поглощение и преломление КТ CdSe/ZnS (коллоидный раствор в гексане) изучались при одно- и двухфотонном резонансном возбуждении основного экситонного перехода мощными пикосекундными импульсами второй (2.33 эВ) и основной (1.65 эВ) гармоник Nd³⁺:YAG-лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод. Излучение лазера представляло из себя цуг из 25–30 импульсов длительностью 35 пс с периодом следования 7 нс. Для осуществления резонансного возбуждения экситонов подбирались КТ нужного размера по их предварительно измеренным спектрам пропускания (верхняя вставка на рис.1). Радиус и дисперсия размеров (2.4 ± 0.3 нм) отобранных КТ были определены при сравнении положения максимума поглощения и полуширины спектра с результатами теоретических расчетов зависимости энергетического спектра КТ CdSe от их размера [7]. Двухфотонное резонансное возбуждение разрешенных электронно-дырочных переходов $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ и $1P_{3/2}(h) - 1S(e)$

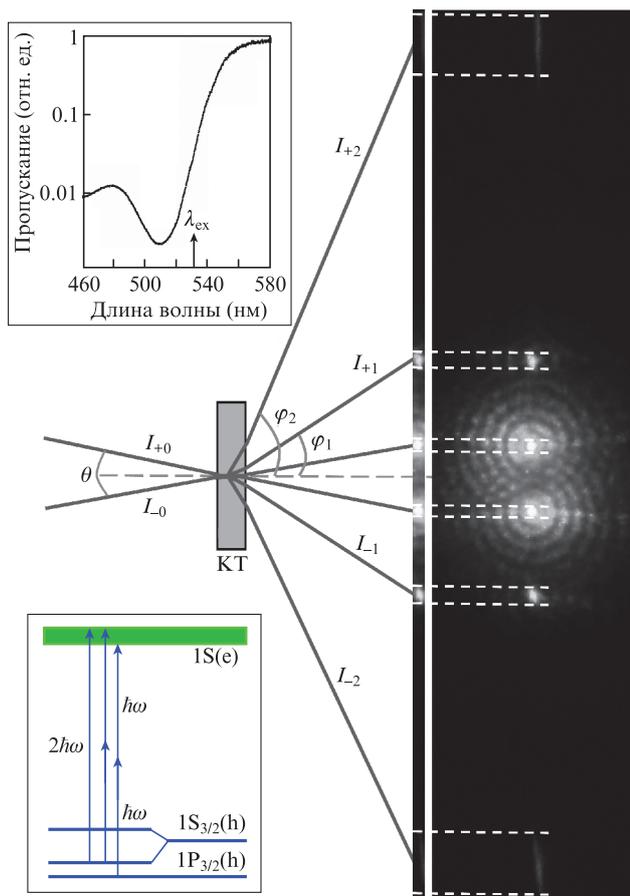


Рис.1. Схема двухпучкового возбуждения коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS и дифрагировавших пучков на выходе из кюветы с коллоидным раствором КТ, а также фотографии их поперечных сечений. На верхней вставке – спектр пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (стрелкой указана длина волны однофотонного возбуждения), на нижней – схема одно- и двухфотонных переходов, соответствующих резонансному поглощению экситонов в КТ CdSe/ZnS.

было осуществлено на основной частоте лазерного излучения, однофотонное резонансное поглощение разрешенного перехода $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ – на его удвоенной частоте (нижняя вставка на рис.1). Концентрация КТ в коллоидном растворе составляла около 10^{17} см⁻³.

Схема двухпучкового возбуждения кюветы толщиной 1 мм с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS и обнаруженных дифрагировавших пучков с интенсивностями $I_{\pm 1}$ и $I_{\pm 2}$, а также фотографии их поперечных сечений на выходе из кюветы представлены на рис.1. Оба пересекающихся в кювете пучка имели одинаковую интенсивность. При фотографировании и измерении распределения интенсивности по поперечному сечению выходного пучка лазера использовалась сопряженная с компьютером специальная фотокамера с линейной зависимостью выходного сигнала от интенсивности света на входе.

3. Самодифракция лазерного пучка на наведенной диафрагме в коллоидных КТ CdSe/ZnS при резонансном однофотонном возбуждении экситонов

Дифракционные кольца, типичные для дифракции Френеля, обнаружены для не меняющих направление распространения пучков, прошедших через сильно поглощающий коллоидный раствор КТ (см. рис.1). Для них поперечное распределение интенсивности одинаково, и оно, как и число дифракционных колец, зависит от интенсивности входных пучков.

Дополнительный эксперимент по возбуждению коллоидного раствора КТ одним лазерным пучком позволил выявить особенности поперечного распределения интенсивности выходного пучка и его зависимость от интенсивности возбуждения (рис.2).

Мы относим обнаруженное распределение интенсивности по поперечному сечению для пучков, сохраняющих направление распространения на входе в кювету, к самодифракции на круглой диафрагме (на круглом «отверстии»), которая возникает из-за возбуждения «канала прозрачности» вследствие уменьшения экситонного погло-

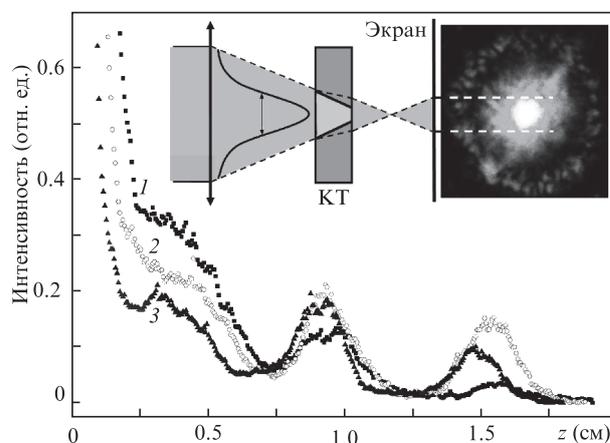


Рис.2. Поперечное распределение интенсивности выходного пучка при интенсивностях возбуждающего пучка, формирующего канал прозрачности, 0.12 (1), 0.18 (2) и 0.28 ГВт/см² (3). На вставке – схема распространения пучков слабой интенсивности, испытывающих только линейное поглощение (штриховые линии), и пучков большой интенсивности, создающих канал прозрачности (сплошные линии).

щения (просветления) в КТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении мощными пикосекундными импульсами излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера [2–6]. Благодаря явлению самовоздействия (распространению ограниченного в поперечном сечении светового пучка в среде, локальные параметры которой зависят от интенсивности света) мощный пучок второй гармоники лазерного излучения, инициирующий уменьшение экситонного поглощения, «формирует» канал прозрачности и проходит через кювету с исходным большим (пропускание менее 3%) линейным поглощением экситонов в коллоидном растворе с высокой концентрацией КТ. В процессе прохождения через кювету пучок с гауссовым распределением интенсивности по сечению «теряет» свою периферийную область из-за большего поглощения по сравнению с его центральной частью (эффект «обдиранья пучка» [8, 9]), что приводит к созданию круглой диафрагмы с резкими краями и к френелевской самодифракции пучка, создавшего эту диафрагму.

На рис.2 представлены распределения интенсивности в поперечном сечении пучка второй гармоники лазерного излучения на выходе из кюветы с КТ CdSe/ZnS для трех цугов импульсов с разной максимальной интенсивностью. Это распределение частично маскируется ярким пятном в центре, связанным с небольшим (около 3%) линейным пропусканием мощного излучения второй гармоники (верхняя вставка на рис.1). Последнее обстоятельство позволяет объяснить лишь тенденцию к появлению минимума интенсивности в центре при интенсивности возбуждающего излучения 0.28 ГВт/см² (кривая 3 на рис.2).

Полученные результаты позволяют измерить диаметры возникающих наведенных диафрагм при различной интенсивности возбуждающего пучка: $D_m \cong 2\sqrt{m\lambda b}$, где m – число открытых зон Френеля, a , b – расстояние между кюветой и экраном. Гауссов лазерный пучок с измеренным диаметром 0.6 мм (ширина на полувысоте интенсивности) на входе в кювету по расчетам создает диафрагму диаметром 0.34 мм в случае одной открытой зоны Френеля и 0.5 мм в случае двух зон. Уменьшение диаметра пучка на выходе из кюветы с КТ по отношению к его диаметру на входе подтверждает эффект «обдиранья пучка», создающего канал прозрачности.

Для выявления физических процессов, которые вызывают появление канала прозрачности и индуцированной диафрагмы, нами была измерена зависимость энергии W отдельных пикосекундных импульсов цуга, прошедших через кювету с КТ, от энергии соответствующих входных импульсов цуга W_0 (рис.3). Мы предполагаем, что особенность зависимости пропускания W/W_0 от W_0 (рис.3,б) можно связать с конкуренцией и сосуществованием двух процессов – заполнения состояний и штарковского сдвига основного электронно-дырочного перехода КТ CdSe/ZnS в длинноволновую область спектра. Для первой части цуга возбуждающих импульсов длинноволновый штарковский сдвиг экситонного перехода может инициировать рост поглощения (см. верхнюю вставку на рис.1), лишь частично скомпенсированного в результате заполнения состояний в КТ. Значительное просветление для импульсов центральной части цуга и даже увеличение пропускания для импульсов с уменьшающейся энергией можно отнести к сосуществованию обоих эффектов, приводящих к уменьшению поглощения на частоте экситонного перехода. При высоком уровне возбуждения импульсами центральной части цуга результаты эксперимента (рис.3) мож-

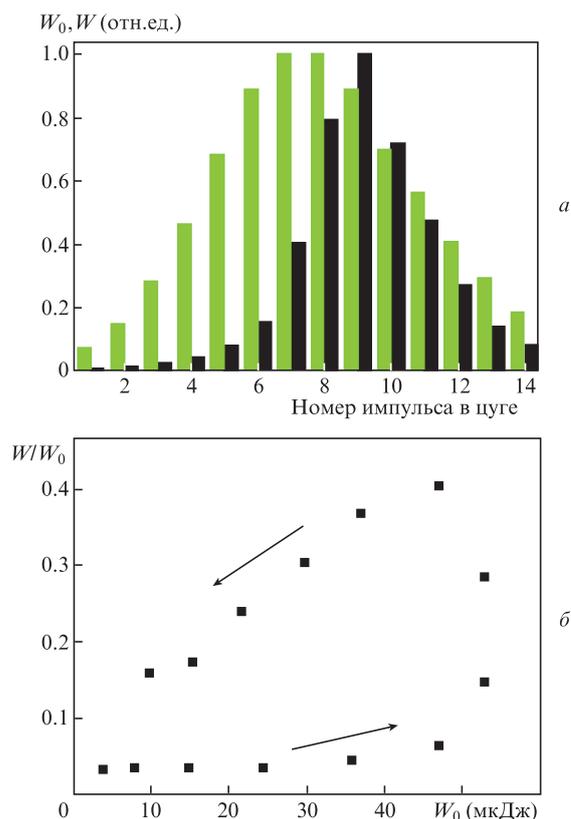


Рис.3. Гистограммы энергий задержанных на 3 нс импульсов цуга на входе (серые прямоугольники) и импульсов, прошедших через коллоидный раствор КТ CdSe/ZnS (черные прямоугольники) (а), а также зависимость пропускания от энергии для отдельных импульсов цуга лазера (б). Каждая точка соответствует паре импульсов. Стрелками указано направление возрастания номера импульса.

но объяснить доминированием значительного длинноволнового штарковского сдвига экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS в наведенном электрическом поле, который, по видимому, превышает ширину спектра экситонного поглощения из-за процесса накопления. Эффект насыщения (заполнения состояний) и эффект Штарка имеют разные динамические свойства. Время релаксации наведенного электрического поля, возникающего при захвате носителя на поверхность КТ [6], может превышать аксиальный период (временной интервал в цуге между импульсами 7 нс); время релаксации возбужденных экситонов много меньше [10] аксиального периода. Измеренный длинноволновый тепловой сдвиг спектра поглощения экситонов коллоидных КТ CdSe/ZnS составил около 0.5 Å на 1 К, что позволило пренебречь нагревом образца для используемого диапазона энергий возбуждающих пикосекундных импульсов второй гармоники лазера.

4. Самодифракция на наведенной дифракционной решетке при одно- и двухфотонном резонансном возбуждении экситонов в КТ CdSe/ZnS

Кроме двух пучков на выходе из кюветы с коллоидными КТ, сохраняющих направление распространения пересекающихся в кювете под углом θ входных пучков, обнаружены пучки с интенсивностью $I_{\pm 1}$ для одно- и двухфотонного и $I_{\pm 2}$ для однофотонного резонансного возбуж-

дения основного экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS (см. рис.1). Мы считаем, что это пучки первого и второго порядка самодифракции входных пучков с интенсивностью $I_{\pm 0}$ на наведенной ими нестационарной дифракционной решетке с периодом $\Lambda = \lambda/[2\sin(\theta/2)]$. Измеренные углы распространения самодифрагированных пучков $\varphi_1 = 33^\circ$ для первого и $\varphi_2 = 67^\circ$ для второго порядков дифракции κ совпадают с рассчитанными значениями $\varphi_\kappa = \arcsin[(2\kappa + 1)\sin(\theta/2)]$ (угол между пучками лазера на входе в кювету $\theta = 21^\circ$).

Различные физические процессы могут обуславливать образование наведенной дифракционной решетки. Мы полагаем, что при однофотонном резонансном возбуждении пикосекундными импульсами второй гармоники излучения Nd³⁺:YAG-лазера периодическое изменение нелинейного поглощения, возникающее из-за явления заполнения состояний и длинноволнового штарковского сдвига спектра экситонного поглощения в КТ CdSe/ZnS [2–6], может привести к созданию наведенной амплитудной дифракционной решетки. Нелинейное изменение поглощения сопровождается нелинейным изменением преломления [1]. Последний процесс может доминировать при небольшой отстройке длины волны возбуждающего излучения от резонанса. В нашем случае небольшой сдвиг от резонансной длины волны в длинноволновую область (см. нижнюю вставку на рис.1) может привести к созданию наведенной фазовой дифракционной решетки из-за периодического нелинейного уменьшения коэффициента преломления коллоидного раствора КТ. Значительная эффективность самодифракции первого порядка (большая интенсивность дифрагировавших пучков) подтверждается обнаруженными дифракционными кольцами для импульсов с $I_{\pm 1}$ (см. рис.1). Интенсивность этих импульсов достаточна для создания каналов прозрачности и самодифракции на круглой диафрагме в направлениях их распространения.

Мы относим пучки с $I_{\pm 1}$, наблюдаемые в случае двухфотонного резонансного возбуждения экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS импульсами лазера на основной частоте, к самодифрагировавшим пучкам на наведенной фазовой решетке. Образование амплитудной решетки в этом случае, по-видимому, маловероятно. Нелинейное изменение пропускания $T_0 - T$ мало (менее 10%). Оцененное нелинейное пропускание в прозрачной среде на основной частоте лазерного излучения

$$T \equiv \frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \beta z I_0} \leq 0.91$$

(коэффициент двухфотонного поглощения $\beta \cong 1$ см/ГВт [11], размер области возбуждения при пересечении пучков в кювете $z \leq 0.1$ см, а интенсивность импульса $I_0 \leq 1$ ГВт/см²). Однако индуцированное изменение коэффициента преломления [12]

$$\Delta n \equiv n(I_0) - n = \frac{12\pi^2 \chi^{(3)}}{cn_0^2} I_0 \cong 10^{-3},$$

по-видимому, достаточно для формирования фазовой дифракционной решетки. Здесь n – линейный показатель преломления; c – скорость света; $\chi^{(3)} \cong -7 \times 10^{-10}$ см³·эрг⁻¹ [12] – нелинейная восприимчивость третьего порядка; $I_0 = 1$ ГВт/см² – входная интенсивность. Указанное значение $\chi^{(3)}$ велико по сравнению с нелинейной восприимчиво-

стью третьего порядка для растворителя (гексана), что, по-видимому, связано с его увеличением в случае достижения промежуточного резонанса в прозрачной для лазерного излучения среде [13] (в нашем случае экситонного резонанса в КТ для суммарной энергии двух фотонов).

5. Заключение

Обнаруженные самодифракция пучка лазера на наведенном им канале прозрачности при однофотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS и самодифракция двух пучков лазера на сформированной ими дифракционной решетке при одно- и двухфотонном резонансном возбуждении экситонов в КТ позволили выявить физические процессы, вызывающие эти явления самовоздействия. При однофотонном резонансном возбуждении экситонов в КТ CdSe/ZnS канал прозрачности в коллоидном растворе с большой концентрацией КТ и наведенная дифракционная решетка возникают в результате сосуществующих и конкурирующих процессов насыщения основного электронно-дырочного (экситонного) перехода и длинноволнового штарковского сдвига спектра экситонного поглощения. При двухфотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS самодифракция создающих дифракционную решетку пучков, по-видимому, обусловлена их дифракцией на фазовой наведенной дифракционной решетке, возникающей в результате значительного нелинейного изменения коэффициента преломления при четырехволновом взаимодействии в прозрачной нелинейной среде с большим значением кубической нелинейности $\chi^{(3)}$ (в среде, у которой один из виртуальных уровней совпадает с реальным при промежуточном резонансе для суммарной энергии двух фотонов).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00424а).

- Gibbs H.M., Khitrova G., Peighambarian N. *Nonlinear Photonics* (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1990, p. 7).
- Вандышев Ю.В., Днепровский В.С., Екимов А.И., Окоороков Д.К., Попова Л.Б., Эфрос Ал.Л. *Письма в ЖЭТФ*, **46**, 393 (1987).
- Dneprovskii V., Kabanin D., Lyaskovskii V., Wumaier T., Zhukov E. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 2503 (2008).
- Днепровский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В., Wumaier T., Hieu Dau Sy, Артемьев М.В. *ФТТ*, **52**, 1809 (2010).
- Bawendi M., Carrol P., Wilson W., Brus T. *J. Chem. Phys.*, **96**, 946 (1990).
- Norris D., Sacra A., Murray C., Bawendi M. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2612 (1994).
- Ekimov A.I., Hache F., Schanne-Klein M.C., Ricard D., Flytzanis C., Kudryatsev L.A., Yaseva T.V., Rodina A.V., Efros Al.L. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 100 (1993).
- Tai K., Gibbs H.M., Rushford M., Peighambarian N., Satchell J.S., Boshier M.G., Ballagh R.J., Sandle W.J., LeBerre M., Ressayre E., Tallet A., Teichmann J., Claude Y., Mattar E.P., Drummond P.D. *Opt. Lett.*, **9**, 243 (1984).
- Debrov V.L., Melnikov L.A., Novikov A.D., Potapov S.K. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1079 (1990).
- Dneprovskii V., Efros Al., Ekimov A., Klimov V., Kudriavtsev I., Novikov M. *Solid State Commun.*, **74**, 555 (1990).
- Dneprovskii V., Kozlova M., Smirnov A., Wumaier T. *Physica E*, **44**, 1920 (2012).
- Днепровский В.С., Жуков Е.А., Кabanin Д.А., Лясковский В.Л., Ракова А.В., Wumaier Tuerdi. *ФТТ*, **49**, 352 (2007).
- Клышко Д.Н. *Физические основы квантовой электроники* (М.: Наука, 1986).