

УДК 535.015

С.С. Вознесенский, А.А. Сергеев

Лазерно-индуцированный нелинейно-оптический отклик силикатного нанокompозита с квантовыми точками сульфида кадмия

Представлены результаты комплексных исследований нелинейно-оптических эффектов в нанокompозите на основе квантовых точек сульфида кадмия в оболочке из меркаптоянтарной кислоты, внедренных в оптически прозрачную силикатную матрицу. Описаны эффекты обратимого изменения фотоиндуцированного коэффициента поглощения и показателя преломления как реакции на величину дозы ультрафиолетового излучения. Приведены зависимости нелинейно-оптического отклика нанокompозита от концентрации квантовых точек, дозы экспозиции и поляризации модифицирующего луча.

Ключевые слова: квантовые точки, метод pump&probe, сульфид кадмия, оптические системы управления.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к применению наноразмерных частиц для создания полностью оптических устройств обработки информации [1]. Среди нелинейно-оптических эффектов, используемых в таких устройствах, выделяется возможность управления излучением одной длины волны излучением другой длины волны (метод pump and probe) [2, 3]. При этом оптический луч меньшей длины волны используется в качестве управляющего (модифицирующего оптические характеристики материала), а большей – в качестве управляемого (считывающего) луча. Одним из перспективных направлений реализации таких устройств является использование нанокompозитных материалов на основе квантовых точек (КТ) – металлических или полупроводниковых наночастиц, заключенных в органическую оболочку и помещенных в оптически прозрачную матрицу. Данные материалы обладают рядом уникальных свойств, в частности, таких, как фотопроводимость, оптическая бистабильность, фоторефракция, фото- и химическая стабильность [4].

Ранее [5] нами сообщалось, что в нанокompозите на основе КТ сульфида кадмия в оболочке из меркаптоянтарной кислоты, внедренных в оптически прозрачную силикатную матрицу с помощью прекурсора тетраакис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (THEOS) (далее – НКТ), наблюдается эффект обратимого изменения фотоиндуцированного коэффициента поглощения как реакции на величину дозы ультрафиолетового излучения. В данной работе представлены результаты комплексных исследований данного НКТ в направлении определения зависимости величины его нелинейно-оптического отклика от концентрации квантовых точек и параметров модифицирующего излучения.

Для реализации метода pump and probe была разработана экспериментальная установка, схема и описание которой приведены в [5]. Непрерывный твердотельный лазер ($\lambda=405,9$ нм максимальной мощностью выходящего излучения 45 мВт, диаметр луча в области контакта с образцом – 1 мм) использовался в качестве модифицирующего (pump), а гелий-неоновый лазер ($\lambda = 633$ нм, интенсивность излучения 100 мкВт/см²) – в качестве считывающего (probe). Основная часть исследований (кроме зависимости отклика НКТ от поляризации) проводилась при круговой поляризации модифицирующего излучения.

Результаты и их обсуждение. Для НКТ 0,3%мас. было установлено, что при его экспозиции излучением с длиной волны менее 470 нм (в полосе поглощения НКТ) наблюдается увеличение коэффициента поглощения экспонированной зоны (ЭЗ) в спектральном диапазоне 300–700 нм при дозах экспозиции от нуля (график в виде штриховой линии на рис. 1, а) до 150 Дж/см² (график в виде штрихпунктирной линии с двумя точками на рис. 1, а), выше которой наступает режим насыщения. Характерной особенностью исследуемого НКТ является стремление величины коэффициента поглощения ЭЗ к первоначальному уровню после прекращения модифицирующего воздействия на образец (график в виде штрихпунктирной линии на рис. 1, а). При этом после первого экспонирования величина коэффициента поглощения ЭЗ через некоторое время восстанавливается на более высоком уровне, чем исходная для неэкспонированного материала (график в виде штри-

ховой линии на рис. 1, а), и является базовой в последующих циклах экспонирования. Экспонирование УФ-излучением чистой силикатной матрицы дозой до 500 Дж/см^2 не приводит к видимым изменениям величины ее коэффициента оптического поглощения (график в виде сплошной линии на рис. 1, а).

Еще одним проявлением реакции НКТ на воздействие модифицирующего лазерного излучения явилось изменение спектра люминесценции ЭЗ при последовательном экспонировании с дозой от 0 до 150 Дж/см^2 . На каждом шаге первичного экспонирования наблюдается необратимый сдвиг максимума люминесценции в длинноволновую область спектра при одновременном существенном уменьшении её интенсивности (рис. 1, б). Следствием этого является возникновение наблюдаемой визуально в УФ-свете темной области модифицированного материала, фотографии которой представлены на вставках рис. 1. Наличие смещения максимума спектра люминесценции в длинноволновую область свидетельствует об увеличении размеров излучающих центров [8].

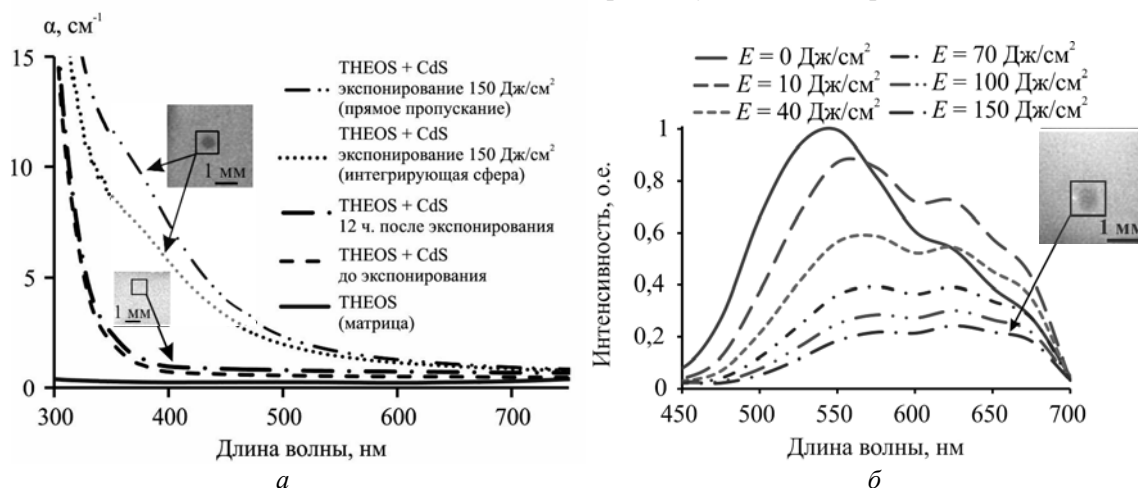


Рис. 1. Реакция НКТ на воздействие излучения с $\lambda = 405,9 \text{ нм}$: а – спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения; б – спектры люминесценции ЭЗ после экспозиции (на вставках приведены фотографии визуально наблюдаемых УФ-областей модифицированного НКТ)

Таким образом, под воздействием УФ-излучения наблюдается первичное изменение физических характеристик НКТ в ЭЗ, после которого система в экспонированной зоне стабилизируется на некотором новом уровне.

Для оценки вклада оптического рассеяния было произведено сравнение спектральных характеристик ЭЗ после воздействия излучения с $\lambda = 405,9 \text{ нм}$, полученных в режиме прямого пропускания спектрофотометра и с использованием интегрирующей сферы (рис. 2). Видно, что оптическая плотность образцов при использовании интегрирующей сферы несколько меньше, что свидетельствует о наличии рассеяния, однако его вклад существенно меньше, чем поглощения, особенно для длин волн выше 500 нм , где им можно пренебречь.

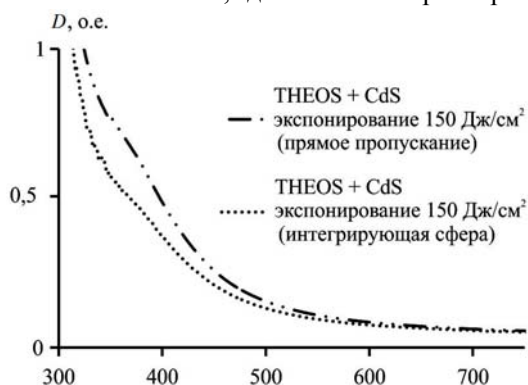


Рис. 2. Спектральные характеристики ЭЗ НКТ, полученные в режиме прямого пропускания и с использованием интегрирующей сферы после воздействия излучения с $\lambda = 405,9 \text{ нм}$

Для исследования динамических характеристик НКТ был применен описанный выше метод «pump and probe». В качестве активной среды использовалась ЭЗ НКТ, в которую коллинеарно направлялись модифицирующий ($\lambda = 405,9 \text{ нм}$) и считывающий ($\lambda = 633 \text{ нм}$) лучи. Интенсивность считывающего луча была выбрана равной 100 мкВт/см^2 с целью уменьшения его возможного теплового влияния. При включении модифицирующего луча наблюдается падение уровня выходной мощности считывающей подсистемы, что свидетельствует об увеличении фотоиндуцированного коэффициента поглощения. Время реакции системы при включении модифицирующего лазера, при котором уровень считывающего сигнала достигает 90% своего минимального значения, не превысило 5 с. При выключении модифицирующего лазера величина времени восстановления системы достигает 15 с. При

этом мощность модифицирующего излучения и концентрация КТ мало влияют на динамические характеристики системы. В то же время наблюдается выраженная зависимость величины оптического отклика от дозы экспозиции модифицирующим излучением и концентрации КТ (рис. 3, а). Зависимость величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения (α) от дозы экспозиции и концентрации КТ представлена на рис. 3, б. Максимально достигнутая в наших экспериментах величина фотоиндуцированного коэффициента поглощения составила $\alpha \approx 13,86 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ при дозе экспозиции $E = 90 \text{ Дж/см}^2$ для концентрации 0,3%мас.

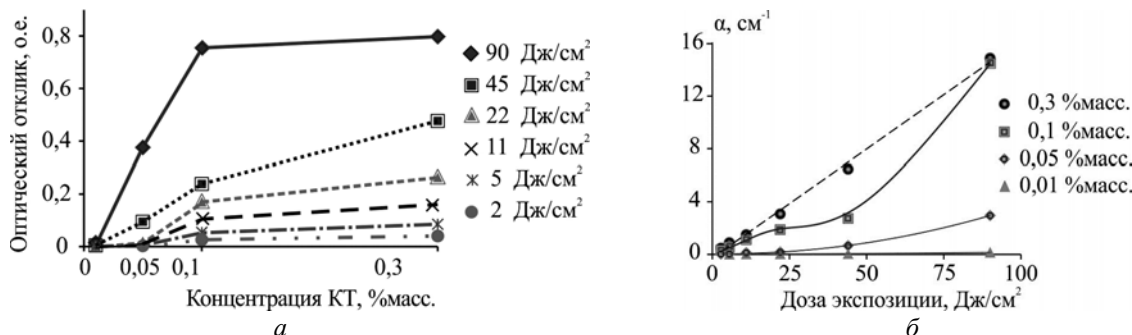


Рис. 3. Зависимость величины оптического отклика ЭЗ НКТ от концентрации КТ и дозы экспозиции – а; зависимость величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения от дозы экспозиции и концентрации КТ – б

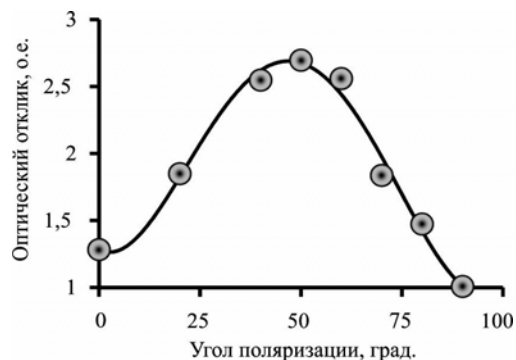


Рис. 4. Зависимость величины оптического отклика ЭЗ от поляризации модифицирующего луча

Еще одним эффектом, обнаруженным у исследуемого НКТ, явилась зависимость величины оптического отклика ЭЗ от поляризации модифицирующего луча, для концентрации КТ 0,3%мас. представленная на рис. 4. Наблюдается плавное возрастание мощности излучения прошедшего через НКТ при изменении угла поляризации модифицирующего луча от 0 до 50° (практически двукратное при 50°) и плавное убывание при изменении от 50 до 90°.

Для исследования возможности фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ЭЗ НКТ концентрации КТ 0,3%мас. образец НКТ помещался в одно из плеч интерферометра Маха–Цендера. Модифицирующий и считывающий лучи, как и в предыдущих экс-

периментах, направлялись коллинеарно, что позволило определять фотоиндуцированный набег фазы в ЭЗ исследуемого образца.

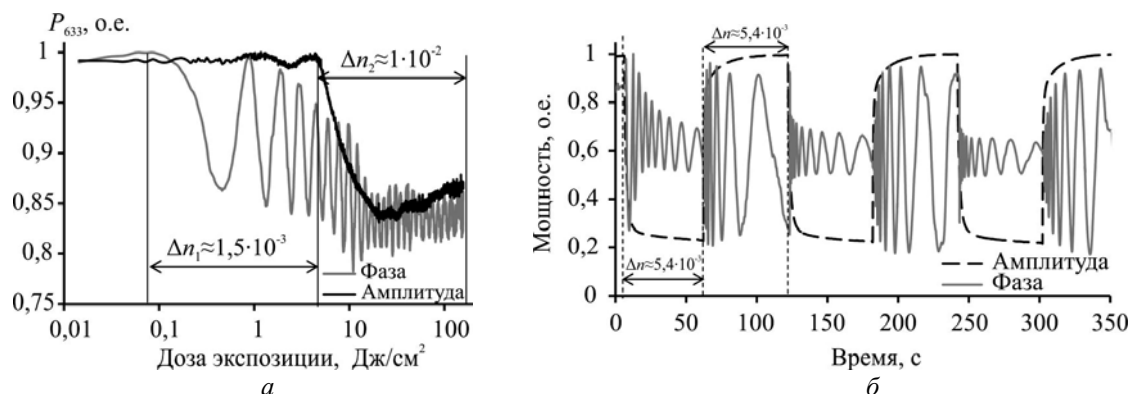


Рис. 5. Фотоиндуцированное изменение показателя преломления в ЭЗ НКТ на фоне изменения выходной мощности считывающей системы: а – зависимость от дозы экспозиции (шкала абсцисс приведена в логарифмическом масштабе); б – динамика изменения показателя преломления

На рис. 5, а представлены результаты экспериментов, показывающие, что при облучении образца модифицирующим лучом $\lambda = 405,9 \text{ нм}$ набег фазы начинает происходить при экспозиции порядка 0,1 Дж/см² и составляет $\delta \approx 5\pi$, что соответствует изменению показателя преломления на $\Delta n \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$.

В то время начало изменения коэффициента поглощения происходит при экспозиции порядка 6 Дж/см^2 . При этом необходимо отметить, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления ЭЗ НКТ также является обратимым и при прекращении облучения его значение возвращается на первоначальный уровень (рис. 5, б).

Выводы. Описанные выше эксперименты и их результаты позволяют предположить, что в результате экспонирования лазерным УФ-излучением нанокompозитная системы на основе КТ сульфида кадмия приходит в некоторое новое состояние, отличающееся от исходного фотоиндуцированным коэффициентом поглощения и показателем преломления за счет взаимодействия квантовых точек CdS. При этом степень эффекта зависит от дозы экспозиции и концентрации КТ и практически не зависит от типа источника УФ-излучения. Продемонстрированы возможности управления величиной коэффициента оптического поглощения НКТ такими параметрами УФ-излучения, как доза экспозиции и поляризация. Полученные результаты исследования показывают принципиальную возможность их использования для создания полностью оптических систем управления лазерным излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-02-12415.

Литература

1. Dani K.M. Ultrafast nonlinear optical spectroscopy of a dual-band negative index metamaterial all-optical switching device / K.M. Dani, Z. Ku, P.C. Upadhyaya et al. // Optics Express. – 2011. – Vol. 19. – P. 3973–3983.
2. Wiedemann U. Switching photochromic molecules adsorbed on optical microfibers / U. Wiedemann, W. Alt, D. Meschede // Optics Express. – 2012. – Vol. 20, № 12. – P. 12710–12720.
3. Huang Y. All-optical switching characteristics in bacteriorhodopsin and its applications in integrated optics / Y. Huang, S.-T. Wu, Y. Zhao // Optics Express. – 2004. – Vol. 12, № 5. – P. 895–906.
4. Ren S. Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires / S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim et al. // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – P. 3998–4002.
5. Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots / S.S. Voznesenskiy, A.A. Sergeev, A.N. Galkina et al. // Optics Express. – 2014. – Vol. 22, № 2. – P. 2105–2110.

Вознесенский Сергей Серафимович

Д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток
Тел.: 8-914-791-74-19
Эл. почта: vss@iacp.dvo.ru

Сергеев Александр Александрович

Мл. науч. сотрудник Института автоматики и процессов управления ДВО РАН
Тел.: 8-924-240-36-24
Эл. почта: aleksandrsergeev@inbox.ru

Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A.

Laser-induced nonlinear optical response of silicate nanocomposite based on the cadmium sulfide quantum dots

The study presents the results of comprehensive investigations of nonlinear optical effects in the nanocomposite based on quantum dots of cadmium sulfide in the shell of mercaptoethanol acid, embedded in an optically transparent silicate matrix. The paper describes the effects of reversible photoinduced changes of the absorption coefficient and refractive index in response to the magnitude of the dose of UV radiation. The dependence of the nonlinear optical response of nanocomposite on the concentration of quantum dots, the dose of exposure and the polarization of exposure radiation is shown.

Keywords: quantum dots, pump&probe technique, cadmium sulphide, all-optical devices.