

07:09

Оптическое ограничение в растворах нитевидных нанокристаллов InP и GaAs и гибридных систем на их основе

© В.В. Данилов^{1,2}, А.И. Хребтов^{1,3}, А.С. Панфутова¹,
Г.Э. Цырлин^{3,4,5,7}, А.Д. Буравлев^{3,5,6,7}, V. Dhaka⁸, H. Lipsanen⁸

¹ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения
Императора Александра I, Россия

³ Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Россия

⁵ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург,
Россия

⁶ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия

⁷ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

⁸ Department of Micro- and Nanosciences, Micronova, Aalto University,
P.O. Box 13500, FI-00076, Finland

E-mail: artemkh@pochta.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2014 г.

Продемонстрирована возможность использования коллоидных растворов полупроводниковых нитевидных нанокристаллов InP и GaAs в качестве оптических ограничителей лазерного излучения на длинах волн 532 и 1064 nm. Показано, что характеристики ограничения коллоидных растворов InP и GaAs могут быть существенно улучшены при использовании гибридных систем на основе нитевидных нанокристаллов и коллоидных квантовых точек.

Одной из актуальных задач в области оптоэлектроники является создание эффективных оптических ограничителей для защиты оптических систем от лазерного излучения. В последнее время эффект оптического ограничения был получен на углеродных наноструктурах,

включая фуллерен C_{60} [1] и углеродные нанотрубки [2], в растворах полупроводниковых квантовых точек (КТ) [3], а также в растворах металлических [4] и полупроводниковых [5,6] нитевидных нанокристаллов (ННК). Ранее было показано, что полупроводниковые материалы обладают существенным преимуществом перед другими материалами, состоящим в том, что в результате двухфотонного поглощения в полупроводниках генерируются свободные носители, способные к дальнейшему поглощению [7–9]. Свободные носители имеют большее сечение поглощения, чем исходное двухфотонное поглощение, поэтому их вклад в оптическое ограничение существенно превышает вклад двухфотонного поглощения. Кроме того, генерация свободных носителей приводит к заметному изменению рефракции, что дополнительно усиливает ограничение. С этих позиций вызывают интерес нелинейные свойства ННК полупроводниковых материалов III–V групп, в частности фосфида индия InP и арсенида галлия GaAs. Как объемные материалы фосфид индия и арсенид галлия непрозрачны в видимом диапазоне, что сужает диапазон их использования как оптических ограничителей. С другой стороны, современные технологии получения ННК [10] и относительная простота их введения в прозрачные матрицы позволяют создавать материалы, перспективные для практического использования и в видимой области спектра. В данной работе показана возможность использования в качестве оптических ограничителей для видимой и ближней ИК спектральной области коллоидных растворов полупроводниковых ННК InP и GaAs, а также гибридных композиций на основе ННК и КТ CdSe/ZnS.

На установке газофазной эпитаксии Thomas Swan CCS были синтезированы ННК InP и GaAs при активации роста с помощью нанокластеров золота с диаметром около 40 nm. В качестве подложек использовались стеклянные слайды. В качестве прекурсоров роста были использованы триметилиндий (ТМИ) и трет-бутилфосфин (ТВР) для ННК InP, триметилгаллий (ТМГ) и трет-бутиларсин (ТВА) для ННК GaAs. В качестве газа-носителя выступал водород. Непосредственное формирование ННК осуществлялось при температурах от 410 до 580 °C. На рис. 1 представлено типичное изображение, полученное с растрового электронного микроскопа (РЭМ) массива ННК InP, выращенного на стеклянной подложке. Размеры и плотность ННК определялись ростовыми условиями. Так, длина ННК составляла 6–10 μm при диаметре 40–60 nm, а плотность варьировалась в диапазоне 10^7 – 10^9 ННК/ cm^2 .

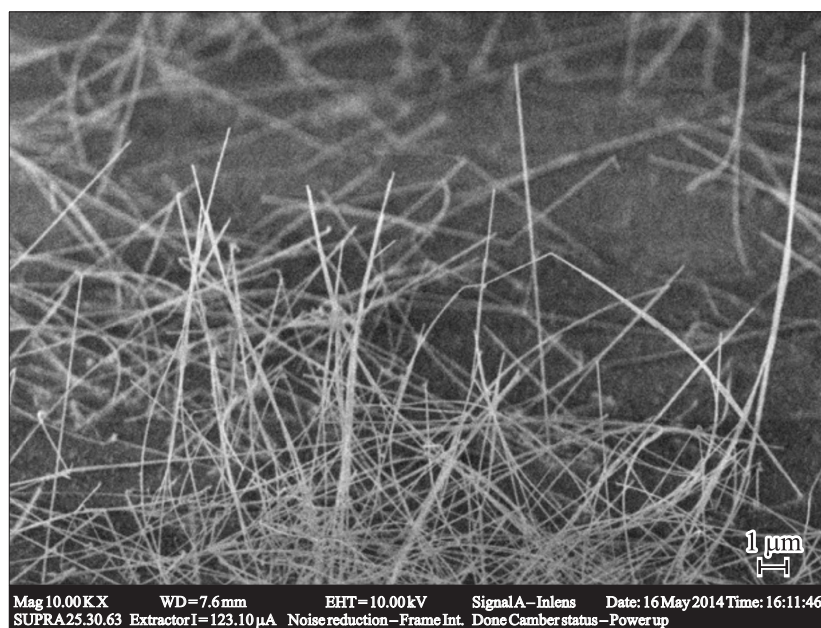


Рис. 1. РЭМ-изображение в изометрии образца с ННК InP, выращенными на стеклянной подложке.

Для приготовления коллоидного раствора подложки с ННК помещались в колбу со спиртом (этиловым или изопропиловым), которая опускалась в ультразвуковую ванну и выдерживалась около 5 min. В результате ультразвукирования происходило отделение ННК от подложки и образование коллоидного раствора. Синтез гибридных структур ННК GaAs/КТ CdSe/ZnS и ННК InP/КТ CdSe/ZnS производился по методике, описанной в работе [11].

Нелинейное пропускание лазерного излучения исследовалось в оптической телескопической схеме с двумя положительными линзами $F = 5$ см. В качестве источника возбуждения использовалось излучение YAG: Nd³⁺-лазера на длинах волн первой ($\lambda_{ex} = 1064$ nm) и второй гармоник ($\lambda_{ex} = 532$ nm) с энергией в импульсе до 30 mJ и длительностью импульса $\tau_{puls} = 7$ ns. Энергия на входе системы изменялась

Коэффициенты нелинейного поглощения β , см/GW ($\lambda_{ex} = 1064$ nm)

Материал	GaAs (bulk)	ННК GaAs в изопропанолe	ННК InP в изопропанолe	InP (bulk)	КТ PbS	C ₆₀ в толуолe
β , см/GW 1064 nm	~ 25	~ 6	~ 9	24–90	< 0.1	~ 3

при помощи калиброванных нейтральных светофильтров и измерялась фотометром (OPHIR). Прошедшее излучение собиралось при помощи объектива в угле 1.5 mrad и измерялось аналогичным фотометром. Для количественной оценки нелинейного поглощения лазерного излучения на длине волны 1064 nm в растворах ННК проводился эксперимент по стандартной процедуре z -сканирования [12]. Лазерный луч с гауссовым профилем фокусировался линзой с $F = 20$ см. Энергия на выходе из кюветы измерялась фотометром (OPHIR) в двух режимах — с „закрытой апертурой“ и с „открытой апертурой“, что позволяет разделить вклад нелинейного рассеяния и поглощения от нелинейной рефракции. Входная энергия поддерживалась постоянной и составляла $4.6 \cdot 10^{-5}$ J.

В таблице приведены коэффициенты нелинейного поглощения для InP как для объемного материала (bulk), так и для раствора ННК в изопропанолe на длине волны 1064 nm (область одинаково прозрачная для обеих сред), полученные методом z -сканирования. Литературные данные в определении значений нелинейных коэффициентов β для InP существенно разнятся [7–9]. Для сравнения в таблице приведены значения коэффициентов β для других полупроводниковых наноструктур. Хотя значения нелинейного поглощения растворов ННК уступают характеристикам объемных материалов, они существенно превосходят по этим параметрам традиционные среды (например, фуллерены и КТ), а их спектральная универсальность, т. е. возможность использования в любой области спектрального диапазона, сообщает этим средам дополнительное преимущество. На рис. 2, *a* приведены кривые оптического ограничения для коллоидных растворов ННК InP в изопропанолe для двух длин волн возбуждающего излучения: 532 и 1064 nm. При этом пропускание раствора превышало 90%. На рис. 2, *b* представлены кривые оптического ограничения для двух

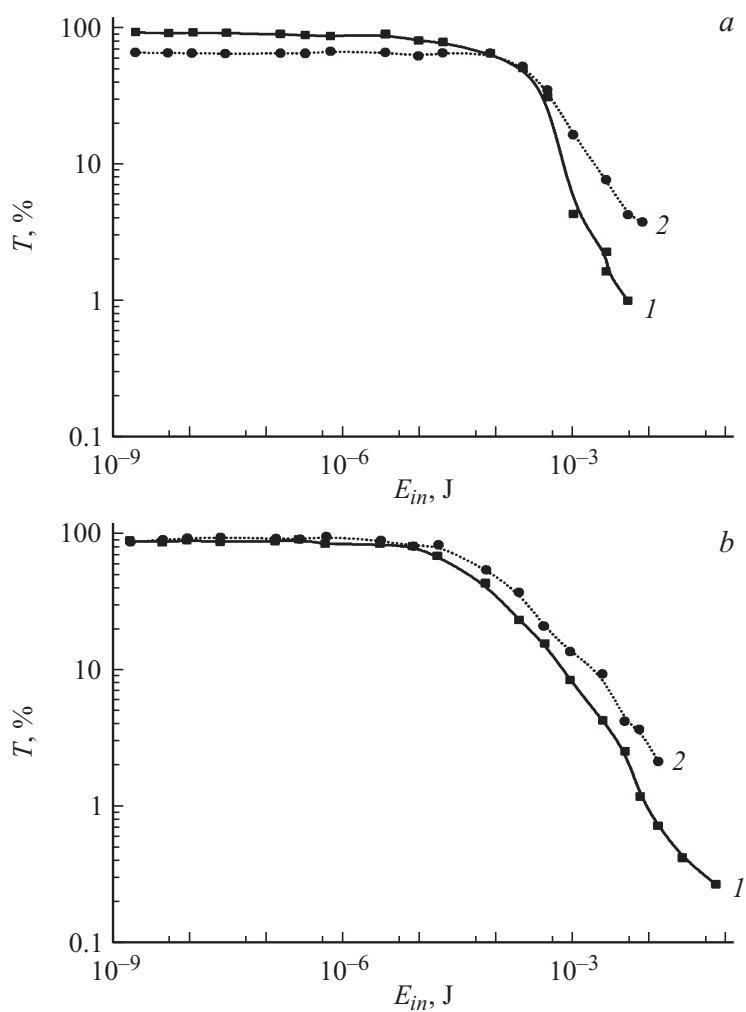


Рис. 2. Оптическое ограничение: *a* — ННК InP в изопропиловом спирте: 1 — $\lambda_{ex} = 532$ nm, 2 — $\lambda_{ex} = 1064$ nm, *b* — ННК InP (1), ННК InP в изопропиловом спирте (2), $\lambda_{ex} = 532$ nm.

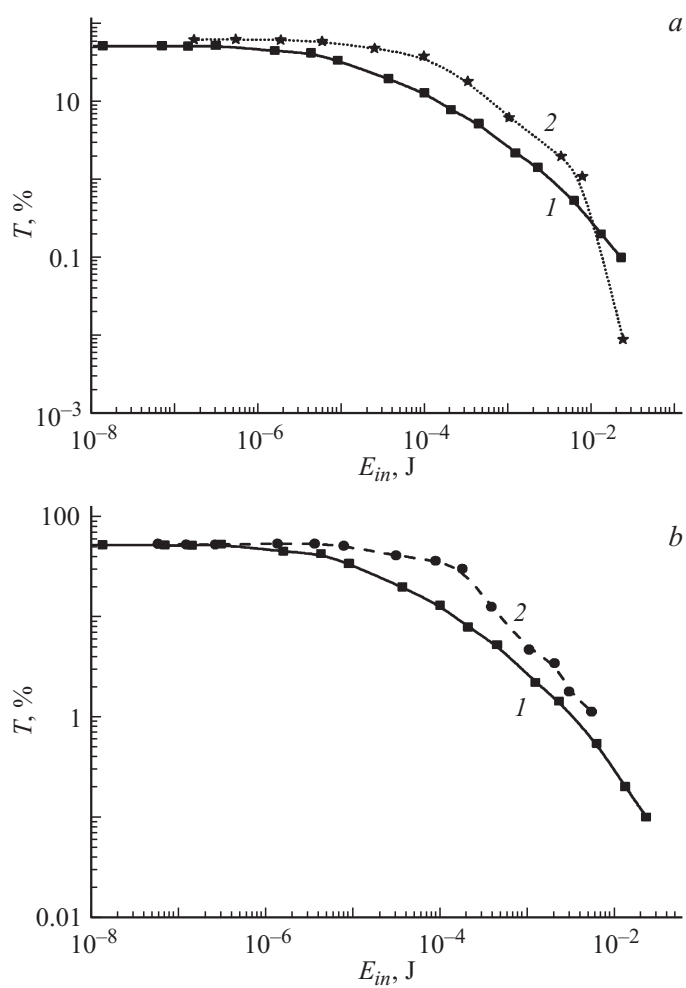


Рис. 3. Оптическое ограничение: *a* — ННК GaAs+КТ CdSe/ZnS в этиловом спирте (1), ННК GaAs в этиловом спирте (2), $\lambda_{ex} = 532$ nm; *b* — ННК InP+КТ CdSe/ZnS в изопропиловом спирте (1), ННК InP в изопропиловом спирте (2), $\lambda_{ex} = 532$ nm.

растворов на основе ННК InP, которые были синтезированы при разных ростовых условиях и соответственно отличаются размерами. Как видно из рисунка, геометрические характеристики ННК, возможно, оказывают существенное влияние на эффективность ограничения. Заметим, что многие наноструктурные материалы обладают более чем одним механизмом оптического ограничения и, хотя эти механизмы трудно количественно разделить, их комбинации в целом повышают эффективность оптического ограничения. С другой стороны, один материал не всегда может обеспечить все требования, предъявляемые оптическому ограничению. Поэтому комбинация различных функциональных материалов является перспективным путем для решения этих проблем. Одним из вариантов такого подхода является разработка „фотоактивных гибридных систем“, развиваемых в работах [13,14]. На рис. 3 приведены результаты, полученные в данной работе, которые показывают, что характеристики ограничения коллоидных растворов InP и GaAs могут быть существенно улучшены при использовании гибридных систем, сочетающих ННК и коллоидные КТ CdSe/ZnS, осажденные на массив ННК. Впервые композитный материал на основе КТ CdSe/ZnS, осажденных на массив ННК GaAs, был исследован в работе [11], где было показано, что развитая поверхность массива ННК за счет ван-дер-ваальсовского взаимодействия способствует удержанию большего количества КТ по сравнению с планарными матрицами. Важной особенностью структуры композитной системы является равномерность распределения КТ по поверхности одиночного ННК и отсутствие конгломератов КТ. Расчет показал, что поверхность одного ННК удерживает около 1000 КТ, а поверхностная плотность КТ составила $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, что свидетельствует о существенном возрастании плотности КТ в массиве ННК: объемной по сравнению с раствором и поверхностной по сравнению с планарной геометрией. В этом случае оптическое ограничение может обеспечиваться поглощением на свободных носителях, возникающих не только за счет двухфотонного поглощения ННК. Для гибридных систем становится возможным линейное поглощение в ННК с последующим безызлучательным переносом возбуждения на темное экситонное состояние КТ [15]. Как показано в [13], именно это состояние ответственно за эффект ограничения в КТ CdSe/ZnS. Такой подход делает гибридные системы многообещающими новыми средами для широкополосных оптических ограничителей.

Таким образом, продемонстрировано, что высокопрозрачные в видимой и ближней ИК области коллоидные растворы ННК GaAs и InP по своим линейным и нелинейным характеристикам перспективны как среды для широкополосных оптических ограничителей наносекундных лазеров. Основным механизмом оптического ограничения является поглощение свободными носителями при двухфотонном поглощении, а значение нелинейного коэффициента β для ННК InP оценивается в $9 \text{ cm}^2/\text{GW}$ в ближней ИК-области. Показано, что характеристики ограничения могут быть существенно улучшены при использовании гибридных систем, сочетающих полупроводниковые ННК и КТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР из средств СПбГУ (№ 11.37.646.2013) и РФФИ (офи_м № 13-02-12031, № 14-02-00851) и поддержана Министерством образования Российской Федерации (госконтракт 14.513.12.0003), процессирование структур производилось при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 14-12-00393).

Список литературы

- [1] *Tutt L.W., Kost A.* // Nature. 1992. V. 356. N 6366. P. 225–226.
- [2] *Chin K.C., Gohel A., Chong G.L., Wee A.T.S.* // Mater. Res. Soc. 2006. V. 21. N 11. P. 2758–2766.
- [3] *He G.S., Baev A., Rysanynsky A.I., Prasad P.N.* // Opt. Express. 2007. V. 15. N 20. P. 12 818–12 833.
- [4] *Pan H., Chen W., Feng Y.P., Jia W.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 223 106.
- [5] *Chang Q., Chang C., Zhang X., Ye H., Shi G., Zhang W., Wang Y., Xin X.O., Song Y.* // Optics Commun. 2007. V. 274. P. 201–205.
- [6] *Sandeep C.S.S., Samal A.K., Pradeep T., Philip R.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 485. P. 326–330.
- [7] *Sloanes T.J.* Measurement and application of optical nonlinearities in indium phosphide, cadmium mercury telluride and photonic crystal fibres: Diss. University of St. Andrews. 2009.
- [8] *Vignaud D., Lampin J.F., Mollot F.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 239–241.
- [9] *Tiedje H.F., Haugen H.K., Preston J.S.* // Optics Commun. 2007. V. 274. P. 187–197.
- [10] *Dhaka V., Haggren T., Jussila H., Jiang H., Kauppinen E., Huhtio T., Soranen M., Lipsanen H.* // Nanolett. 2012. V. 12. P. 1912–1918.
- [11] *Хребтов А.И., Талалаев В.Г., Werner P., Данилов В.В., Новиков Б.В., Штром И.В., Панфутова А.С., Цырлин Г.Э.* // ФТП. 2013. Т. 47. В. 10. С. 11 356–13 600.

- [12] *Said A.A., Sheik-Bahae M., Hagan D.J., Wei T.H., Wang J., Young J., Van Stryland E.W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. N 3. P. 405–414.
- [13] *Danilov V.V., Panfutova A.S., Khrebtov A.I., Vedenichev D.A.* // Optics Lett. 2012. V. 37. P. 3948–3950.
- [14] *Данилов В.В., Панфутова А.С., Ермолаева Г.М., Хребтов А.И., Шулов В.Б.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 6. С. 82–87.
- [15] *Efros A.L., Rosen M., Kuno M., Nirmal M., Norris D.J., Bawendi M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 4843–4856.