

Нелинейно-оптический отклик нанокристаллов CdSe планарной и сферической геометрии

© А.С. Селюков⁺, А.А. Исаев⁺, А.Г. Витухновский^{+*o}, В.Л. Литвак^{*}, А.В. Кацаба^{+□},
В.М. Коршунов[□], Р.Б. Васильев[▽]

⁺ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

^{*} Московский физико-технический институт (Государственный университет),
141700 Долгопрудный Россия

^o Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

[□] Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005 Москва, Россия

[▽] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: bachelor89@inbox.ru

(Получена 25 декабря 2015 г. Принята к печати 31 декабря 2015 г.)

Впервые исследован нелинейно-оптический отклик коллоидного раствора полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии (нанопластин). Проведено сравнение нелинейно-оптического отклика этих наночастиц со сферическими нанокристаллами CdSe (квантовыми точками). Возникновение фотоиндуцированной нелинейности объяснено оптической генерацией долгоживущих носителей заряда в изучаемых нанобъектах. Показано, что при освещении кюветы с раствором наночастиц сфокусированным непрерывным лазерным излучением с длиной волны 473 нм, при одинаковом коэффициенте поглощения для данной длины волны поведение нелинейно-оптического отклика нанопластин и квантовых точек имеет некоторые различия. Эти различия предположительно связаны с большей скоростью диффузии сферических наночастиц в растворе ввиду их меньших размеров по сравнению с нанопластинами.

1. Введение

Основная часть нелинейных фотоиндуцированных эффектов исследована в прозрачных керровских средах [1–3]. Тем не менее нелинейность прозрачной среды имеет место только при высоких интенсивностях оптических пучков. Поэтому для достижения высоких интенсивностей излучения исследования нелинейности проводятся с использованием импульсного оптического возбуждения с фемто- и пикосекундными одиночными импульсами. Применение такого подхода позволяет выявить только те физические процессы, времена релаксации которых имеют порядок, сопоставимый с длительностью возбуждающих импульсов. Таким образом, из рассмотрения исключаются нелинейные процессы с большими временами релаксации, обусловленные, например, диффузией. Эти процессы происходят в поглощающих средах и связаны с накоплением нелинейности и постепенным изменением нелинейного показателя преломления n_2 [4], что существенно отличает их от быстропротекающих процессов. Следовательно, высокие значения нелинейности можно получить за счет увеличения времени ее накопления, а не мощности лазерных импульсов. Это позволяет получать нелинейно-оптические эффекты при использовании источников возбуждения с гораздо меньшими интенсивностями, в частности, непрерывных лазеров мощностью порядка 20 мВт.

В настоящей работе представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика коллоидных

растворов наночастиц CdSe планарной геометрии (нанопластин) и сферических наночастиц (квантовых точек) в гексане. При концентрации наночастиц порядка 10^{16} см⁻³ их раствор в гексане обладает высоким оптическим поглощением в синей области спектра, что позволяет получить большую величину накопленного нелинейного фазового сдвига при возбуждении также в синей области при плотности мощности возбуждающего излучения приблизительно 250 Вт/см². Измерения нелинейно-оптического отклика проводились при помощи метода абберационного самовоздействия [5]: след пучка, прошедший через кювету с исследуемым коллоидным раствором, регистрировался на экране, находившемся на большом удалении от образца, и представлял собой набор концентрических колец.

2. Эксперимент и результаты

Сферические коллоидные нанокристаллы CdSe были синтезированы по методике, изложенной в [6], в качестве стабилизатора выступала олеиновая кислота. Квазидвумерные наночастицы были получены растворным методом с использованием протоколов, описанных в работах [7,8]. После синтеза и очистки оба типа частиц растворялись в гексане.

Спектры поглощения растворов наночастиц в гексане в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 5 мм были получены при помощи спектрофотомет-

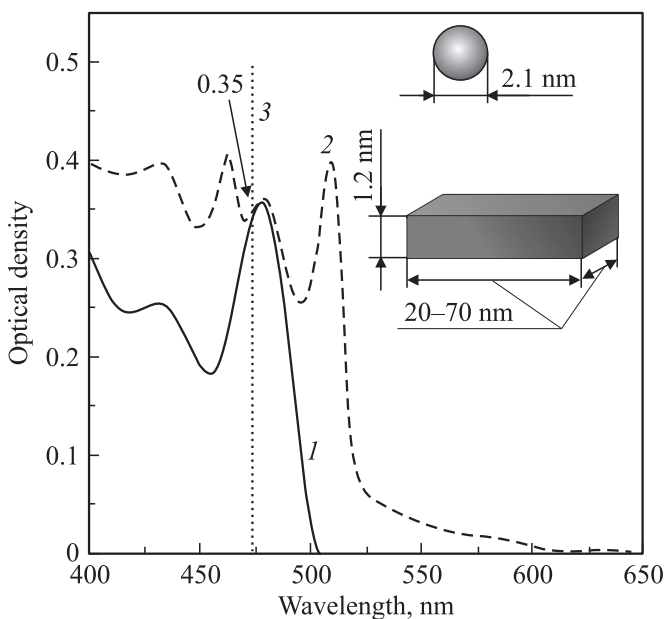


Рис. 1. Спектры поглощения света раствором в гексане 1 — квантовых точек и 2 — нанопластин CdSe, 3 — линия непрерывного лазерного излучения с длиной волны 473 нм. Величина оптической плотности растворов квантовых точек и нанопластин для заданной длины волны — 0.35. Врезка: схематическое изображение нанопластин и квантовых точек с их характерными размерами. Размеры нанопластин соответствуют размерам объектов, изучавшихся в [9].

ра PerkinElmer Lambda 45. На рис. 1 представлены спектры поглощения полученных коллоидных растворов сферических и планарных наночастиц CdSe. В спектре поглощения квантовых точек (кривая 1) проявляется единственный максимум на длине волны 476 нм, что характерно для данного типа наночастиц. При этом средний диаметр сферических нанокристаллов по нашим оценкам, приблизительно равен 2.1 нм. В спектре поглощения нанопластин (кривая 2) присутствуют 4 пика на длинах волн 432, 463, 478 и 509 нм. Как было показано в [9], эти пики соответствуют переходам из подзон легких и тяжелых дырок валентной зоны в зону проводимости для двух популяций нанопластин различной толщины: 3 и 4 монослоя CdSe соответственно. Тем не менее, основываясь на результатах, полученных в [10] для квантовых точек, можно утверждать, что нелинейно-оптический отклик в нашем эксперименте будут проявлять преимущественно нанопластины толщиной 4 монослоя, так как энергии используемого в работе лазера с длиной волны излучения 473 нм (показана на рис. 1 прямой линией 3) недостаточно для возбуждения более тонких нанопластин.

Концентрация наночастиц в растворе была подобрана таким образом, что его оптическая плотность для рабочей длины волны лазера составляла приблизительно 0.35 как в случае планарных, так и сферических нанокристаллов.

Схема эксперимента по измерению нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов наночастиц представлена на рис. 2, а. Излучение непрерывного твердотельного лазера 1 с длиной волны 473 нм и средней мощностью 15 мВт фокусировали с помощью линзы 2, что обеспечивало угол расходимости $\theta = 3.2 \cdot 10^{-3}$ рад., радиус перетяжки $\omega_0 = 45$ мкм и дифракционную длину $z_0 = 13$ мм. После линзы в перетяжке лазерного пучка помещали кювету 3 с коллоидным раствором наночастиц. Поскольку длина оптического пути кюветы составляла 5 мм, что меньше дифракционной длины,

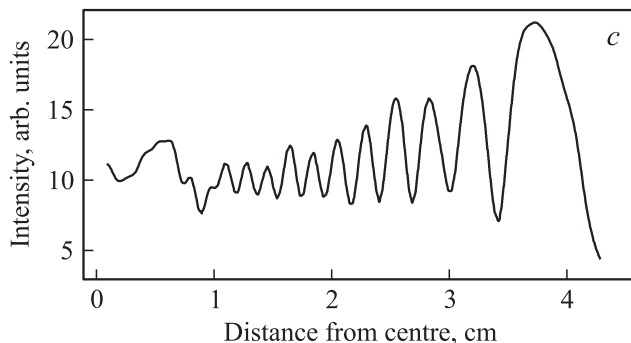
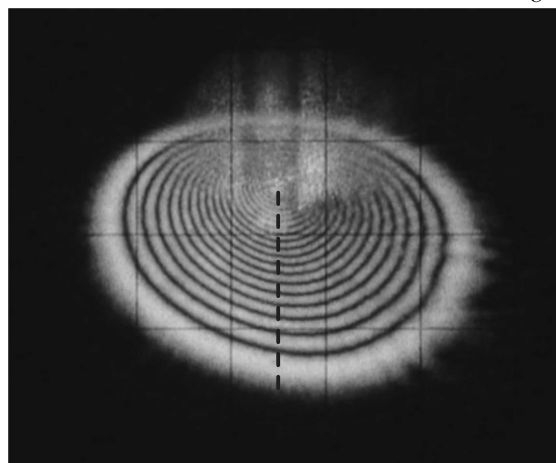
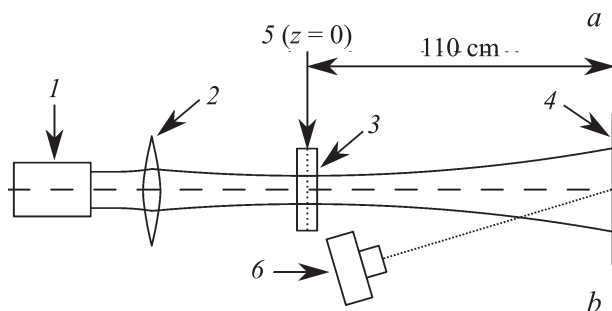


Рис. 2. а — схема эксперимента: 1 — лазер, 2 — собирающая линза, 3 — кювета с коллоидным раствором наночастиц, 4 — экран, 5 — перетяжка лазерного пучка (ее положение обозначено $z = 0$), 6 — цифровой фотоаппарат. б — характерный след лазерного пучка на экране в виде набора концентрических колец, шаг сетки на экране — 20 мм. в — характерный профиль интенсивности, полученный по вертикальному срезу следа пучка на экране от центра к периферии (показано пунктиром на рис. б).

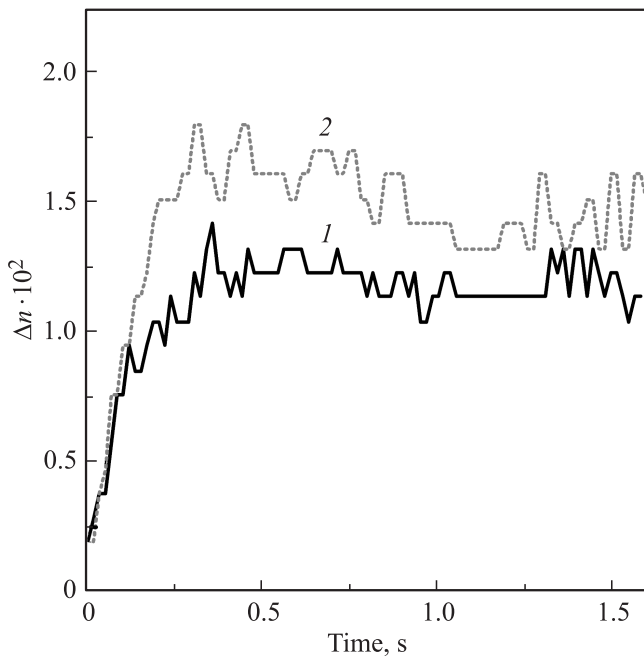


Рис. 3. Зависимость нелинейной добавки к показателю преломления Δn от времени с момента начала освещения кюветы лазерным пучком для раствора 1 — нанопластин и 2 — квантовых точек в гексане.

лазерный пучок в кювете можно считать плоскопараллельным. Прошедшее через кювету излучение лазера попадало на экран 4 с нанесенной на него сеткой, находившийся на расстоянии $z = 110$ см от перетяжки лазерного пучка 5 ($z = 0$, beam waist на рис. 2). В результате на экране формировался след пучка в виде системы концентрических колец, который регистрировался при помощи цифрового фотоаппарата 6 в режиме видеосъемки с частотой 60 кадров/с. Далее каждый кадр обрабатывался при помощи специального программного обеспечения, которое позволяло получить профиль интенсивности (рис. 2, c) по вертикальному срезу следа пучка на экране от его центра к периферии (показано пунктиром на рис. 2, b), а также определить число локальных максимумов интенсивности в этом профиле, т.е. число колец, а следовательно, и величину нелинейного фазового сдвига [11]. В результате для растворов нанопластин и квантовых точек в гексане были получены зависимости нелинейной добавки к показателю преломления от времени с начала освещения кюветы, изображенные на рис. 3.

Поскольку число колец на экране и соответственно нелинейный фазовый сдвиг со временем увеличиваются, системе требуется некоторое время для достижения стационарного состояния. Таким образом, происходит накопление нелинейности [4] с характерными временами накопления $\tau_{st} \sim 300$ мс как для нанопластин, так и для квантовых точек со схожим характером возрастающих зависимостей.

3. Обсуждение результатов

Ранее исследование нелинейно-оптического отклика уже проводилось для коллоидного раствора квантовых точек типа ядро-оболочка CdSe/ZnS [10]. На основе результатов, полученных в данной работе, был сделан вывод о нетепловом характере наблюдавшейся нелинейности. Нелинейный эффект был объяснен образованием фотоиндуцированных носителей заряда. Суть эффекта состоит в том, что при освещении объема коллоидного раствора с наночастицами в них генерируются носители зарядов, релаксация которых происходит в виде экситонной люминесценции с характерным временем релаксации порядка наносекунд для нанопластин [9] и десятков наносекунд для квантовых точек [12]. Часть носителей заряда не успевает рекомбинировать и попадает в локализованные состояния, время релаксации которых лежит в субсекундном диапазоне. Об этом убедительно свидетельствуют многочисленные исследования „мерцания“ одиночных сферических квантовых точек при их непрерывном освещении [13–15]. Этот механизм является основой накопления фотоиндуцированной нелинейности в таких системах. С другой стороны, в работе [16] было продемонстрировано, что мерцание флуоресценции для планарных и сферических нанокристаллов носит схожий характер, при этом характерные on/off интервалы составляют порядка сотен миллисекунд. Именно такие времена установления нелинейности ($\tau_{st} \sim 300$ мс) наблюдаются в наших экспериментах, причем поведение нелинейно-оптического отклика растворов планарных и сферических нанокристаллов имеет схожую зависимость от времени, что также может быть доказательством основополагающей роли процесса мерцания флуоресценции при образовании фотоиндуцированной нелинейности.

Также нетепловую природу наблюдаемого явления показывает сравнение полученных в эксперименте времен установления стационарной нелинейности с характерным временем установления стационарного профиля распределения температуры в области освещения лазерным пучком, которое принято считать временем, необходимым для установления стационарной тепловой линзы: $t_c = \pi \omega_0^2 \rho c_p / (4k)$, где $c_p = 2.263$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹ — теплоемкость, $k = 0.126$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ — теплопроводность, $\rho = 655$ кг/м³ — плотность. Учитывая, что в нашем случае радиус перетяжки пучка $\omega_0 = 45$ мкм, получим характерное тепловое время $t_c \sim 20$ мс, что на порядок меньше наблюдавшегося в эксперименте времени $\tau_{st} \sim 300$ мс.

Для нанопластин и квантовых точек нами обнаружены небольшие различия величины фотоиндуцированной добавки к показателю преломления при установлении стационарного состояния системы: $\Delta n_{NPLs} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ для планарных нанокристаллов и $\Delta n_{QDs} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ для сферических. Знак нелинейно-оптического отклика определяли согласно [17]. При быстром вертикальном смещении кюветы на экране исчезает верхняя часть

абберационной картины, что свидетельствует об уменьшении показателя преломления в среде, т.е. самодефокусировке.

При термодинамическом равновесии устанавливается стационарный поток жидкости в кювете, при этом в области освещения устанавливается приблизительно постоянное количество заряженных нанокристаллов, что эквивалентно равновесию между фотогенерацией носителей зарядов в наночастицах и диффузией заряженных частиц из области освещения. Поскольку скорость диффузии зависит от размера наночастиц и температуры [18], наблюдаемые различия в величинах нелинейной добавки к показателю преломления связаны с большим размером нанопластин. Так как оптическая плотность растворов для лазерного излучения была подобрана одинаковой, температуры растворов можно считать приблизительно равными.

4. Заключение

Нами изучен нелинейно-оптический отклик коллоидного раствора планарных нанокристаллов CdSe и проведено его сравнение со сферическими нанокристаллами. Полученная фотоиндуцированная нелинейность обусловлена оптической генерацией долгоживущих носителей заряда в изучаемых нанобъектах. Обнаружено, что величина и поведение нелинейно-оптического отклика во времени при установлении стационарного состояния системы имеют некоторые различия, которые, скорее всего, связаны с большей скоростью диффузии сферических нанокристаллов в растворе по сравнению с нанопластинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-7514.2015.2, гранта РФФИ № 15-02-05856 и Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 1.

Список литературы

- [1] S.A. Akhmanov, R.V. Khokhlov, A.P. Sukhorukov. *In Laser Handbook*, ed. by E.T. Arecchi, E.O. Schulz-DuBois (North-Holland, Amsterdam, 1972), p. 1151.
- [2] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics* (Academic Press, San Diego, 2003).
- [3] N. Bloembergen. *Nonlinear and Quantum Optics* (Stefan University Press, La Jolla, CA, 2002), v. 1–2.
- [4] A. Isaev. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46** (21), 215301 (2013).
- [5] С.А. Ахманов, А.П. Сухоруков, Р.В. Хохлов. *УФН*, **88** (3), 19 (1967).
- [6] Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов. *Успехи химии*, **80** (12), 1190 (2011).
- [7] S. Ithurria, M.D. Tessier, B. Mahler, R.P.S.M. Lobo, B. Dubertret, A.L. Efros. *Nature Mater.*, **10** (12), 936 (2011).
- [8] М.С. Соколикова, Р.Б. Васильев, А.М. Гаськов. *Журнал неорган. химии*, **59** (5), 577 (2014).
- [9] А.С. Селюков, А.Г. Витухновский, В.С. Лебедев, А.А. Ващенко, Р.Б. Васильев, М.С. Соколикова. *ЖЭТФ*, **147** (4), 687 (2015).
- [10] А.Г. Витухновский, А.А. Исаев, В.С. Лебедев. *Рос. нанотехнологии*, **3** (11–12), 158 (2008).
- [11] А.С. Золотко, В.Ф. Кигаева, Н.Н. Соколов, А.П. Сухоруков. *ЖЭТФ*, **81** (3), 933 (1981).
- [12] Р.Б. Васильев, М.С. Соколикова, А.Г. Витухновский, С.А. Амброзович, А.С. Селюков, В.С. Лебедев. *Квант. электрон.*, **45** (9), 853 (2015).
- [13] S.K. Das, Y. Liu, S. Yeom, D.Y. Kim, C.I. Richards. *Nano Lett.*, **14** (2), 620 (2014).
- [14] M. Kuno, D.P. Fromm, H.F. Hamann, A. Gallagher, D.J. Nesbitt. *J. Chem. Phys.*, **112** (7), 3117 (2000).
- [15] S. Li, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. *ACS Nano*, **3** (5), 1267 (2009).
- [16] M.D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimović, V. Lorientte, B. Dubertret. *ACS Nano*, **6** (8), 6751 (2012).
- [17] A.S. Zolot'ko, I.A. Budagovsky, V.N. Ochkin, M.P. Smayev, A.Yu. Bobrovsky, V.P. Shibaev, N.I. Boiko, A.I. Lysachkov, M.I. Barnik. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **488** (1), 265 (2008).
- [18] В.А. Волков. *Коллоидная химия* (М., МГУ им. А.Н. Косыгина, 2001).

Редактор Г.А. Оганесян

Nonlinear optical response of CdSe nanocrystals with planar and spherical geometry

A.S. Selyukov⁺, A.A. Isaev⁺, A.G. Vitukhnovsky^{+*o}, V.L. Litvak^{*}, A.V. Katsaba^{+□}, V.M. Korshunov[□], R.B. Vasiliev[▽]

⁺ P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

^{*} Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 141700 Dolgoprudny, Russia

^o National Research Nuclear University MEPhI, 115409 Moscow, Russia

[□] Bauman Moscow State Tehnical University, 105005 Moscow, Russia

[▽] Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

Abstract We report on the first investigation of nonlinear optical response for colloidal solutions containing planar CdSe nanocrystals (nanoplatelets). Nonlinear response of these nanocrystals has been compared with that of spherical CdSe nanoparticles (quantum dots). The appearance of light-induced nonlinearity is attributed to optical generation of long-lived charge carriers in the nanoobjects under study. Colloidal solutions of nanoplatelets and quantum dots with equal absorbance at excitation wavelength 473 nm were demonstrated to have somewhat different nonlinear optical response under focused continuous laser irradiation. Observed differences in nonlinear behavior apparently stem from higher diffusion rate of spherical nanoparticles in the solution due to their smaller size as compared to nanoplatelets.