

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS С МОЛЕКУЛАМИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

© 2015 О. Ю. Корсунова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kors_olga@bk.ru

Поступила в редакцию 02.06.2015 г.

Аннотация. Исследованы водорастворимые гибридные ассоциаты коллоидных квантовых точек CdS с молекулами органического красителя метиленового голубого. Обнаружено, что в результате взаимодействия интерфейсов коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого в концентрациях от 10^{-2} м. д. до $3 \cdot 10^{-2}$ м. д. проявляются нелинейно-оптические свойства на длине волны излучения 660 нм и длительности импульсов 10 мс. Установленные оптические нелинейности обусловлены нелинейной рефракцией, а также нелинейным рассеянием. Их проявлением является эффект ограничения оптической мощности на длине волны излучения 660 нм и длительности импульсов 10 мс, наблюдаемый, начиная с мощности излучения 50 мВт.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, гибридные ассоциаты, ограничение мощности оптического излучения, методика z-сканирования.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проявляется устойчивый интерес к разработке и применению нелинейных материалов и оптоэлектронных систем для управления интенсивным излучением. Среди них оптические переключатели, ограничители мощности оптического излучения, насыщающиеся поглотители [1—13]. Значительная доля используемых материалов проявляют свои нелинейные свойства при мощностях излучения, приближающихся к порогу их разрушения, что обуславливает их эффективное применение только в импульсном режиме работы при характерных временах фемто-, пико- и наносекундного диапазона. Однако область применения интенсивного излучения часто не ограничивается работой в импульсном режиме от фемто- до наносекунд. Для решения задач, связанных с защитой глаз человека, фотоприёмных устройств, от необратимых повреждений требуются также ограничители мощности, работающие в микро-, и даже миллисекундном диапазоне времени, при мощностях излучения порядка микро- и милливатт.

В ряде работ показано, что существенного снижения порога срабатывания удается достичь в кристаллах широкозонных полупроводников

с локальными состояниями в запрещенной зоне [9—13]. Показано, что в этих материалах ограничение мощности достигается в результате самодефокусировки [10—13] или самофокусировки [14]. Также для гетерогенных систем типа нанокристалл/малоатомный кластер серебра/молекула красителя, в которых возбуждается антистоксова люминесценция в области поглощения красителя ограничение мощности наблюдается для миллисекундных импульсов с порогом срабатывания ~ 40 мВт. В кристаллах ZnSe и GaAs с локальными состояниями самодефокусировки достигали за счет примесного поглощения, приводящего к изменению концентрации электронов в зоне проводимости. Порог срабатывания таких ограничителей составлял 2—10 пДж, а динамический диапазон достигал 10^4 — 10^6 для нано- и микросекундных импульсов в диапазоне (1—5 мкм) [11—13]. В видимом диапазоне исследований подобного рода мало [10, 14]. Альтернативный подход к решению задач ограничения мощности оптического излучения заключается в использовании для этих целей полупроводниковых нанокристаллов, в которых реализован режим сильного квантового ограничения — квантовых точках [15—21]. Как правило, такие системы характеризуются значи-

тельными коэффициентами нелинейности и низкими порогами срабатывания, что обеспечивает большой динамический диапазон. Дальнейшего продвижения в область низких порогов возникновения оптических нелинейностей, по-видимому, можно осуществить, соединив в единую систему квантовые точки и молекулы органических красителей. Ранее в целом ряде работ было показано, что в системах типа кристалл с адсорбированными металлоорганическими структурами типа «молекула красителя–кластер металла», возникает в результате двухквантового поглощения антистоксова люминесценция (АСЛ) при потоках возбуждения, начиная с нескольких нано, а иногда и пиковатт [22—31]. Поскольку возбуждение АСЛ является двухквантовым, то оно проявляет нелинейную зависимость при названных интенсивностях.

Ранее, в работах [32—34] было показано, с использованием спектров поглощения и люминесценции, что коллоидные КТ CdS взаимодействуют молекулами метиленового голубого, собираясь в гибридные ассоциаты [35]. Кроме того, с использованием методов время-разрешённой люминесценции было также показано, что возбуждение ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с молекулами органического красителя метиленового голубого (КТ CdS+МВ) в УФ области спектра приводит к интенсивной люминесценции молекул метиленового голубого, за счёт безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от КТ к молекуле МВ [34—36]. В такой гетерогенной системе КТ поглощают квант УФ излучения и выступают донорами электронного возбуждения. Ассоциированные с КТ молекулы МВ, в таком случае, выступают акцепторами электронного возбуждения и принимают на себя энергию возбуждения с последующей люминесценцией. Таким образом, для гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с молекулами МВ имеет место процесс переноса электронного возбуждения между компонентами.

Данная работа посвящена исследованию возможности наблюдения низкопороговых оптических нелинейностей и ограничения мощности оптического излучения в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS в случае, когда молекула МВ на длине волны возбуждения 660 нм может выступить донором энергии электронного возбуждения.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основными объектами исследований служили гибридные ассоциаты полупроводниковых коллоидных квантовых (КТ) точек CdS с молекулами красителя метиленового голубого (МВ), диспергированные в желатиновой матрице. В качестве методики приготовления гибридных ассоциатов был выбран подход, предложенный в работах [32, 33]. Метод проходил в два этапа и заключался в следующем. В термостатируемый реактор, содержащий 200 мл 3.75 % водного раствора фотографической инертной желатины, при температуре 40 °С с помощью перистальтического насоса по капельно вводятся два раствора. Первый — $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль CdBr₂ растворённый в 50 мл дистиллированной воды. Второй — $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль Na₂S в 50 мл дистиллированной воды. Так получали раствор коллоидных квантовых точек CdS стабилизированных желатиной. Для сборки ассоциатов коллоидных квантовых точек с молекулами МВ на завершающей стадии кристаллизации CdS в реактор вносили этанольный раствор 10^{-3} моль/литр метиленового голубого, в количестве, необходимом для получения соотношения между концентрацией CdS и МВ соответственно 10^{-2} и $3 \cdot 10^{-2}$ моль Кр/моль CdS (далее мольные доли или м. д.).

Для удаления растворимых продуктов реакции и свободного красителя полученные растворы промывали через целлофановую мембрану дистиллированной водой несколько раз. После чего готовые желатиновые растворы ассоциатов коллоидных КТ CdS с Кр МВ наносили на кварцевые пластинки размером 2×2 см и высушивали.

УФ-видимые спектры поглощения в спектральном диапазоне 200—1000 нм, как компонентов, так и самих гибридных ассоциатов исследовали при помощи спектрофотометра USB2000 с источником непрерывного излучения USB-DT (200—2000 нм) Ocean optics. Микрофотографии получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа LEO_912AB_OMEGA. Исследования рентгеновской дифракции осуществляли с использованием дифрактометра ARLX'TRA (Switzerland) для излучения K_{α1} меди.

Исследование нелинейно-оптических свойств осуществляли с использованием методики z-сканирования, заключающейся в следующем [15, 37]. Образец устанавливается за фокусирующей линзой, через которую освещается лазерным пучком (рис. 1). Перемещением образца вдоль оптической

оси удаётся непрерывно изменять значение падающей на него интенсивности оптического излучения, которая определяется однозначно положением образца относительно фокуса линзы. Регистрируя интенсивность излучения за образцом с помощью фотоприёмника легко обнаружить уменьшение

пропускания образца при возрастающей интенсивности. Важной особенностью методики z-сканирования является то, что по виду зависимости интенсивности излучения после образца от координаты z однозначно определяется вид оптической нелинейности, возникающей в образце.

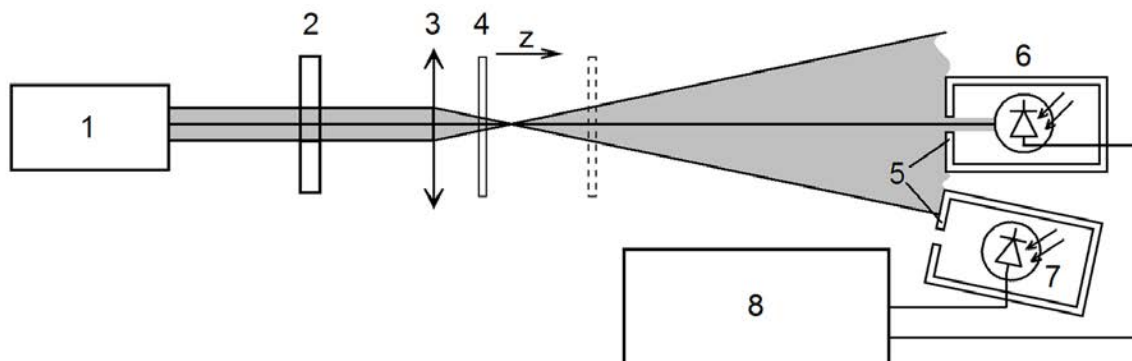


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования эффекта ограничения мощности по методу z-сканирования

Схема экспериментальной установки для z-сканирования в варианте с закрытой апертурой представлена на рис. 1. Источником излучения 1 служил полупроводниковый импульсный лазер с длительностью импульса в диапазоне 20 нс — 10 мс и длиной волны 660 нм. Излучения лазера, проходя через нейтральный светофильтр 2 и линзу 3 с фокусным расстоянием 15 см, фокусируется на образец 4. Прошедшее через образец излучение попадало на ограничивающие диафрагмы 5 (диаметр отверстия 3 мм), а затем регистрировалось двумя кремниевыми фотодиодами ФД-7К 6 и 7, работающими в режиме измерения фототока. Фотодиод 6, расположенный на оптической оси позволяет исследовать оптические нелинейности, обусловленные обратным насыщением поглощения и нелинейной рефракцией, а фотодиод 7 — нелинейное рассеяние. Регистрация сигналов с фотодиодов осуществлялась с помощью цифрового запоминающего осциллографа DC1102С-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена электронная фотография коллоидных квантовых точек CdS, синтезированных по методике, представленной выше. Видно, что средний размер составляет $2.5 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$ со значительным распределением по размеру около 20 %. Электронная дифракционная картина, представленная на врезке к рис. 2, соответствует кубической модификации сульфида кадмия типа

цинковой обманки. Данные электронной дифракции также подтверждаются и рентгеновской дифракцией.

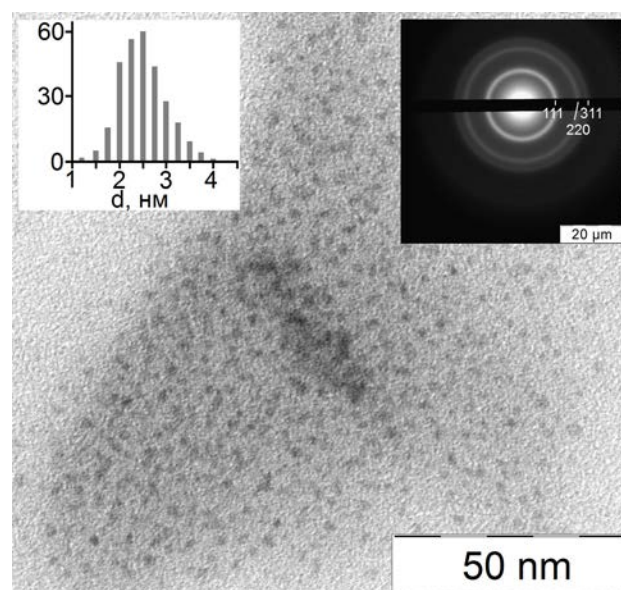


Рис. 2. ПЭМ фотография, гистограмма распределения по размеру и электронная дифракция коллоидных квантовых точек CdS в желатине

Перейдём теперь к рассмотрению абсорбционных свойств ассоциатов коллоидных КТ CdS-МВ. На рис. 3 представлены их спектры поглощения. Для коллоидных КТ CdS поглощение наблюдается в спектральной области с длинами волн

менее 450 нм (рис. 3, кривая 1). Край поглощения сдвинут в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного CdS со структурой цинковой обманки ($E_g = 2.36$ эВ [38]) более чем на 0.45 эВ. Характерный перегиб в спектре поглощения в области около 380 нм соответствует экситонному переходу в квантовых точках.

Формирование перегиба для экситонного перехода обусловлено распределением по размерам КТ в ансамбле. Действительно, как показано в работах [39—41] максимум в спектре поглощения для экситонного перехода превращается в особенность для дисперсии по размерам КТ превышающую 10—12 %.

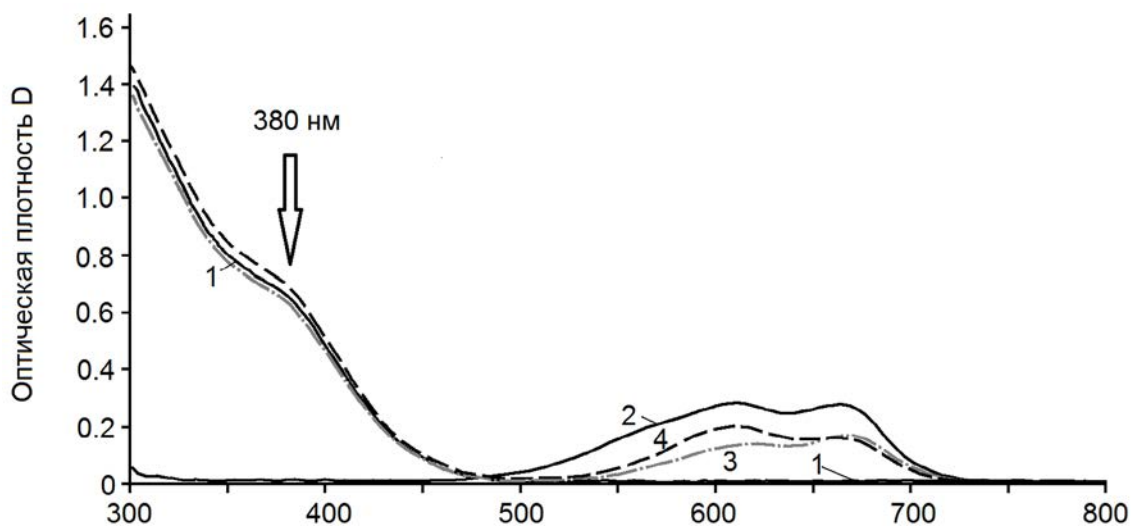


Рис. 3. Спектры поглощения:

1 — коллоидных КТ CdS в желатине, 2 — молекул MB в желатине и ассоциатов КТ CdS+MB: 3— 10^{-2} м. д., 4— $3 \cdot 10^{-2}$ м. д.

В спектре поглощения молекул MB в желатине (рис. 3, кривая 2) присутствуют два максимума — в области 610 нм и 665 нм. В работах [42—44] на основании исследования концентрационных зависимостей спектров поглощения растворов показано, что максимум с длиной волны 665 нм соответствует мономерам MB, а с 610 нм обусловлен формированием димеров из молекул MB. Поглощение мономеров обусловлено разрешённым переходом $S_0 \rightarrow S_1^*$ типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [42].

Спектры поглощения ассоциатов коллоидных КТ CdS-MB для обеих исследованных концентраций (рис. 3, кривая 3 и 4) представляют собой сумму спектров поглощения составных частей. В УФ области спектра для длин волн менее 450 нм наблюдается поглощение КТ CdS. В длинноволновой области для концентрации молекул красителя в ассоциатах 10^{-2} м. д. наблюдается полоса с максимумом около 670 нм и особенность в области 605—615 нм, что соответствует поглощению мономерами MB. Длинноволновый сдвиг максимума полосы поглощения молекул MB на 5 нм по сравнению со свободным красителем в желатине (рис. 3, кривая 2) указывает на взаимодействие между молекулой Кр и КТ CdS. При увеличении

концентрации молекул MB до $3 \cdot 10^{-2}$ м. д. особенность в области 605—615 нм превращается в самостоятельную полосу с максимумом около 615 нм, что связано с формированием димеров Кр. Спектральный сдвиг на 5 нм максимумов полос поглощения, как мономеров, так и димеров указывают на факт формирования ассоциатов КТ CdS-MB [33—36]. Действительно, в случае формирования просто смеси невзаимодействующих молекул MB с КТ CdS спектральный сдвиг должен отсутствовать вовсе. Таким образом, исследуемые образцы представляют собой гибридные ассоциаты коллоидных КТ CdS-MB, диспергированные в желатину.

Перейдём теперь к рассмотрению результатов исследования нелинейных свойств методикой z-сканирования (рис. 4) при освещении исследуемых образцов импульсным полупроводниковым лазером с длительностью 10 мс и длиной волны 660 нм. Длина волны возбуждающего лазера выбрана не случайно. Именно в области 660 нм для ассоциатов КТ CdS-MB присутствует полоса поглощения, обусловленная молекулами MB. На рис. 4 представлены нормированные на единицу коэффициенты пропускания в зависимости от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом. Сразу

необходимо отметить, что по отдельности как КТ CdS, так и молекулы MB в желатине при продвижении образца вдоль оптической оси не проявляют зависимости пропускания от интенсивности падающего излучения, т. е. не проявляют нелинейно-оптических свойств. Напротив, для обоих образцов гибридных ассоциатов КТ CdS-MB нормированное пропускание зависит от интенсивности. Причём уменьшение пропускания образца при повышении интенсивности происходит заметнее для гибридных ассоциатов с концентрацией молекул MB $3 \cdot 10^{-2}$ м. д. Второй важной особенностью, представленной на рис. 4 для гибридных ассоциатов, является значительная степень асимметрии относительно точки $z=0$. По-видимому, в образце под действием излучения происходит сразу несколько процессов, приводящих к оптическим нелинейностям. Действительно, несимметричный профиль (рис. 4, врезка кривая 1) характерен для нелинейной рефракции, а именно самодефокусировки [10—13]. В результате действия излучения в образце уменьшается показатель преломления, причём эти изменения пропорциональны падающей интенсивности. Так как интенсивность лазерного излучения в центре пучка максимальна и спадает к периферии,

то в образце формируется область, в центре которой показатель преломления минимален, т. е. возникает рассеивающая линза. Основным механизмом изменения показателя преломления в полупроводниковых материалах, для которых характерно поглощение примесями, это «band feelling», т. е. изменение концентрации носителей заряда в зонах (квантоворазмерных состояниях КТ) и локализованных состояниях [10, 37, 45]. Вторым процессом является нелинейное рассеяние (рис. 4, врезка кривая 2), на которое однозначно указывает сигнал (рис. 4, кривая 5) со второго фотодиода (рис. 1, фотодиод 7), который установлен таким образом, что на него попадает только рассеянное излучение [18]. В случае, когда образец находится далеко от фокуса линзы, и интенсивность излучения недостаточна для возникновения в образце оптических нелинейностей на второй фотодиод практически не попадает излучение. По мере продвижения к фокусу линзы рассеяние увеличивается (рис. 4, кривая 5), и доля излучения, проходящая вдоль оси z , уменьшается. Таким образом, наблюдаемый профиль зависимости пропускания образца от расстояния z обусловлен двумя процессами — нелинейной рефракцией и нелинейным рассеянием.

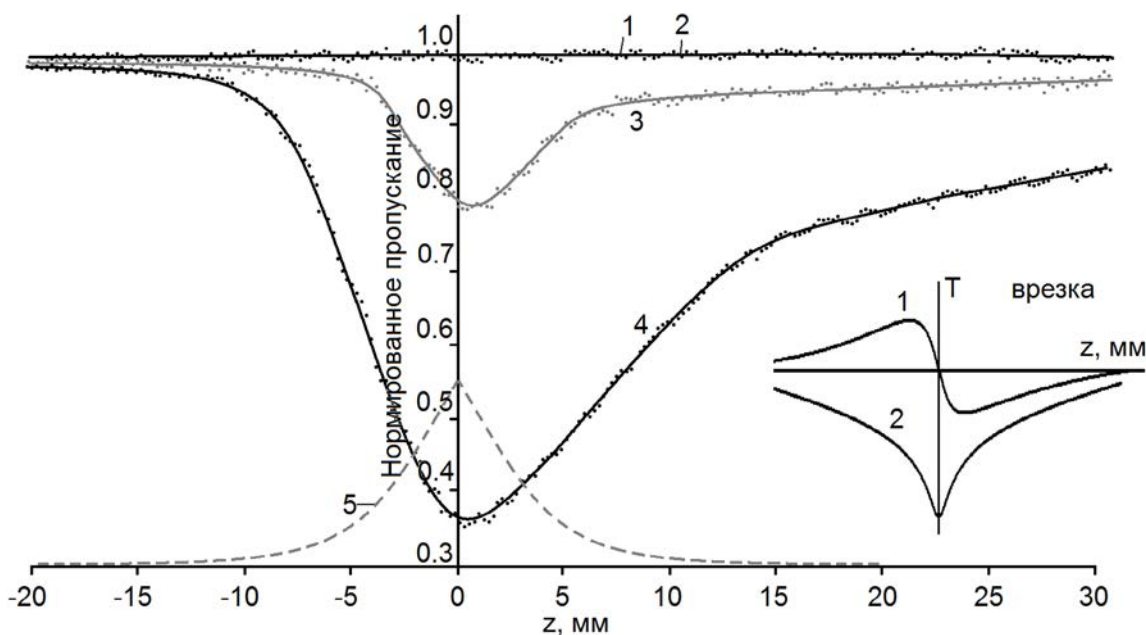


Рис. 4. Зависимость нормированного пропускания от расстояния между образцом и фокусом линзы:

1 — коллоидные КТ CdS в желатине; 2 — MB в желатине; 3 — ассоциаты КТ CdS-MB 10^{-2} м. д.; 4 — ассоциаты КТ CdS-MB $3 \cdot 10^{-2}$ м. д.; 5 — зависимость интенсивности рассеянного излучения от расстояния между образцом и фокусом линзы

Обнаруженные нелинейно-оптические свойства позволяют реализовать ограничение мощности оптического излучения на гибридных ассоци-

атах коллоидных КТ CdS-MB. Для этого образец устанавливается в точку вблизи фокуса линзы, для которой пропускание образца минимально. Далее,

изменяя интенсивность излучения падающего на образец при помощи нейтральных светофильтров 2 (рис. 1) строят зависимость прошедшей через образец интенсивности от падающей интенсивности (рис. 5). Видно, что начиная с некоторого значения интенсивности падающего излучения, зависимость начинает отклоняться от линейной, для обеих концентраций молекул МВ. Для случая малого содержания красителя порог срабатывания ограничитель-

ля, т. е. пороговое значение интенсивности, с которой наблюдается отклонение от линейного пропускания расположен около 70—80 мВт. Для гибридных ассоциатов с концентрацией красителя $3 \cdot 10^{-2}$ м. д. порог снизился соответственно до 50—60 мВт. Таким образом, обнаруженные оптические нелинейности в гибридных ассоциатах коллоидных КТ CdS-МВ позволяют реализовать ограничение мощности оптического излучения.

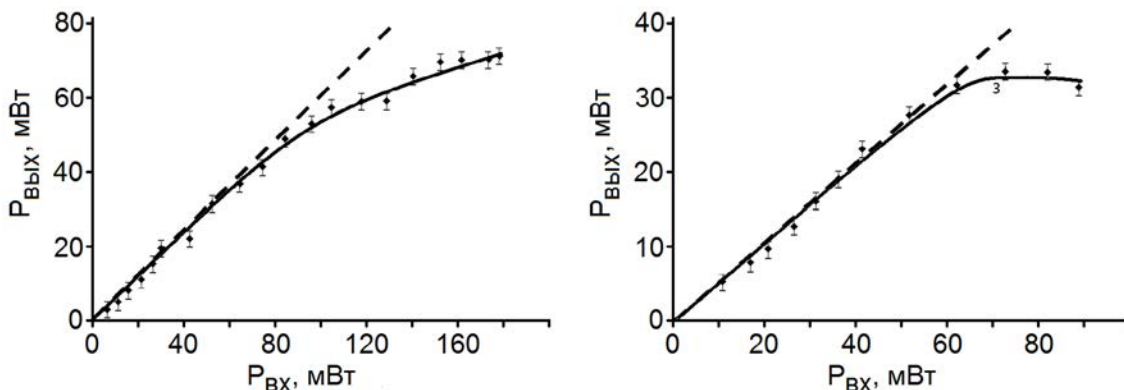


Рис. 5. Зависимость прошедшей через образец интенсивности от падающей для гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS-МВ:

1 — CdS+МВ в соотношении 10^{-2} м. д.; 2 — CdS+МВ в соотношении $3 \cdot 10^{-2}$ м. д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были изготовлены коллоидные квантовые точки CdS средним размером 2.5 нм, а также собраны на их основе гибридные ассоциаты с молекулами метиленового голубого КТ CdS-МВ. Показано, что присоединение молекул МВ к КТ и сборка ассоциатов сопровождаются сдвигами максимумов полос поглощения МВ на 5 нм, что подтверждает возникновение ассоциатов. Методика z-сканирования продемонстрировала наличие оптических нелинейностей, обусловленных нелинейной рефракцией и нелинейным рассеянием. Продемонстрирована возможность ограничения мощности оптического излучения в исследуемых материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tutt L. W., Boggess T. F. // *Prog. in Quant. Electr.*, 1993, vol. 17, № 4, p. 299.
2. Miles P. A. // *Appl. Opt.*, 1994, vol. 33, № 30, p. 6965.
3. Perry J. W., Mansour K., Lee I.-Y.S., et. al. // *Science*, 1996, vol. 273, № 5281, p. 1533.
4. Kovsh D. I., Yang S., Hagan D. J., et. al. // *Appl. Opt.*, 1999, vol. 38, № 24, p. 5168.
5. Nevejina-Sturhan A., Werhahn O., Siegner U. // *Appl. Phys. B.*, 2002, vol. 74, № 6, p. 553.

6. Sun Y.-P., Riggs J. E. // *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 18, № 1, p. 43.
7. Zhang L., Wang L. // *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, № 17, p. 5692.
8. Ганеев Р. А., Усманов Т. Б. // *Квант. электрон.*, 2007, т. 37, с. 605.
9. Smirl A. L., Bogges T. F., Dubard J., et. al. // *Proc. SPIE.*, 1990, vol. 1307, p. 251.
10. Михеева О. П., Сидоров А. И. // *Оптич. журн.*, 2001, т. 68, № 12, с. 115.
11. Михеева О. П., Сидоров А. И., Хайкина А. С. и др. // *Письма в ЖТФ*, 2002, т. 28, вып. 2, с. 21.
12. Сидоров А. И. // *Оптич. журн.*, 2002, т. 69, № 1, с. 7.
13. Багров И. В., Жевлаков А. П., Сидоров А. И. // *Письма в ЖТФ*, 2001, т. 27, вып. 10, с. 25.
14. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Новиков П. В. // *Оптич. журн.*, 2009, т. 76, № 11, с. 68.
15. Ганеев Р. А., Ряснянский А. И., Усманов Т. Б. // *ФТТ*, 2003, т. 45, № 2, с. 199.
16. Kurian P. A., Vijayan C., Sathiyamoorthy K., et al. // *Nanoscale res. lett.*, 2007, vol. 2, p. 561.
17. Venkatram N., Sai Santosh Kumar R., Narayana Rao D. // *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, p. 074309.
18. Venkatram N., Narayana Rao D., Akundi M. A. // *Opt. Expr.*, 2005, vol. 13, p. 867.
19. Han M. Y., Huaung W., Chew C. H., et al. // *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, p. 1884.

20. Sun Y.-P., Riggs J. E., Rollins H. W. // *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, p. 77.
21. Karimzadeh R., Aleali H., Mansour N. // *Opt. Commun.*, 2011, vol. 284, p. 2370.
22. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. // *Докл. АН СССР*, 1967, т. 174, № 24, с. 787.
23. Hediger H., Junod P., Steiger R. // *J. Lumin.*, 1981, vol. 24/25, pt. 2, p. 881.
24. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Латышев А. Н. и др. // *Опт. спектр.*, 2007, т. 103, № 3, с. 497.
25. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Kosyakova E. A., et. al. // *Phys. B.*, 2009, vol. 404, p. 5013.
26. Иевлев В. М., Латышев А. Н., Овчинников О. В. и др. // *Докл. АН.*, 2006, т. 409, № 6, с. 756.
27. Овчинников О. В., Воробьева Р. П., Евлев А. Б. и др. // *ЖПС*, 2006, т. 73, № 5, с. 592.
28. Овчинников О. В., Косякова Е. А., Смирнов М. С. и др. // *ЖПС*, 2007, т. 74, № 5, с. 617.
29. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Косякова Е. А. и др. // *ФТП*, 2009, т. 43, № 3, с. 364.
30. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Латышев А. Н. и др. // *Квант. электрон.*, 2010, т. 40, № 6, с. 490.
31. Овчинников О. В., Латышев А. Н., Смирнов М. С. и др. // *Опт. спектр.*, 2013, т. 114, № 4, с. 603.
32. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И. и др. // *Опт. спектр.*, 2013, т. 115, № 3, с. 389.
33. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И. и др. // *ТЭХ*, 2012, т. 48, № 1, с. 43.
34. Shatskikh T. S., Smirnov M. S., Shapiro B. I., et. al. // *J. biolog. chem. Lumin*, 2012, vol. 27, № 6, p. 31.
35. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shatskikh T. S., et. al. // *J. Nanopart. Res.*, 2014, vol. 16, № 2, p. 2286.
36. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S., et. al. // *J. Lumin.*, 2014, vol. 156, p. 212.
37. Sutherland R. L. *Handbook of nonlinear optics*. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1996. p. 685.
38. Yu Y.-M., Kim K.-M., Lee S.-K., et. al. // *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, p. 1162.
39. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., et. al. // *Phys. E.*, 2015, vol. 68, p. 159.
40. Королев Н. В., Стародубцев С. Е., Бормонтов Е. Н., Клиньских А. Ф. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 1, с. 67.
41. Королев Н. В., Стародубцев С. Е., Бормонтов Е. Н., Клиньских А. Ф. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 133.
42. Bergmann K., O'Konski C. T. // *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, p. 2169.
43. Квашнина Н. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С. и др. // *Журн. Вестн. ВГУ, Сер. Физ. Матем.*, 2006, № 1, с. 33.
44. Черных С. В., Овчинников О. В., Воробьева Р. П. и др. // *Журн. Вестн. ВГУ. Сер. Физ. Матем.*, 2006, № 1, с. 97.
45. Sanchez-de-la-Llave D., Iturbe Gastilo M. D., Ramos Garcia R. // *Proc. SPIE*, 2003, vol. 4797, p. 110.

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF GYBRID ASSOCIATES OF COLLOIDAL CdS QUANTUM DOTS AND METHYLENE BLUE

©2015 O. Yu. Korsunova

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: kors_olga@bk.ru

Received 02.06.2015

Abstract. We investigated the water-soluble colloidal CdS quantum dots (CdS QD) hybrid associates with molecules of organic dye methylene blue (MB), collected in gelatin, with help of absorption and luminescence spectra. It was found that for CdS QD + MB associates have long-wavelength shift of absorption band maximum of the dye from 665 nm in gelatin to 670 nm in the associate. A similar shift was found for the band with maximum 610 nm to 615 nm, associate with MB dimers. On the basis of these data had made conclusion about formation of CdS QD + MB associates. With help of the z-scan technique with a closed aperture was found that CdS QD + MB hybrid associates in concentrations ranging from 10^{-2} mol. d. to $3 \cdot 10^{-2}$ mol. d. demonstrate nonlinear optical properties at the wavelength 660 nm and a pulse duration 10 ms. Installed optical nonlinearities take place due to nonlinear refraction and nonlinear scattering. Their manifestation is the effect of optical power limiting at a wavelength of 660 nm and pulse duration 10 ms, observed, since the radiation power 50 mW.

Keywords: colloidal CdS quantum dots, hybrid associates, optical limiting, method of z-scan.

REFERENCES

1. Tutt L. W., Boggess T. F. *Prog. in Quant. Electr.*, 1993, vol. 17, no. 4, p. 299. DOI:10.1016/0079—6727(93)90004-S
2. Miles P. A. *Appl. Opt.*, 1994, vol. 33, no. 30, p. 6965. DOI: 10.1364/AO.33.006965
3. Perry J. W., Mansour K., Lee I.-Y. S., et al. *Science.*, 1996, vol. 273, no. 5281, p. 1533. DOI: 10.1126/science.273.5281.1533
4. Kovsh D. I., Yang S., Hagan D. J., et al. *Appl. Opt.*, 1999, vol. 38, no. 24, p. 5168. DOI: 10.1364/AO.38.005168
5. Nevejina-Sturhan A., Werhahn O., Siegner U. *Appl. Phys. B.*, 2002, vol. 74, no. 6, p. 553. DOI: 10.1007/s003400200862
6. Sun Y. — P., Riggs J. E. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 1, p. 43. DOI: 10.1080/014423599230008
7. Zhang L., Wang L. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, no. 17, p. 5692. DOI: 10.1007/s10853—008—2826—4
8. Ganeev R. A., Usmanov T. B. *Quant. Electron.*, 2007, vol. 37, p. 605.
9. Smirl A. L., Bogges T. F., Dubard J., et al. *Proc. SPIE.*, 1990, vol. 1307, p. 251.
10. Mikheeva O. P., Sidorov A. I. *J. of Opt. Tech.*, 2001, vol. 68, no. 12, p. 115.
11. Mikheeva O. P., Sidorov A. I., Khaikina A. S., et al. *JETP Letters*, 2002, vol. 28, no. 2, p. 21. Available at: <http://journals.ioffe.ru/pjtf/2002/02/p21—24.pdf>
12. Sidorov A. I. *J. of Opt. Tech.*, 2002, vol. 69, no. 1, p. 7.
13. Bagrov I. V., Zhevlakov A. P., Sidorov A. I. *JETP Letters*, 2001, iss. 27, vol. 10, p. 25. Available at: <http://journals.ioffe.ru/pjtf/2001/10/p26—30.pdf>
14. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Novikov P. V. *J. of Opt. Tech.*, 2009, vol. 76, no. 11, p. 68.
15. Ganeev R. A., Rysnyanskii A. I., Usmanov T. B. *Phys. of the Solid Stat.*, 2003, vol. 45, no. 2, p. 199. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2003/02/p198—204.pdf>
16. Kurian P. A., Vijayan C., Sathiyamoorthy K., et al. *Nanoscale res. lett.*, 2007, vol. 2, p. 561. DOI: 10.1007/s11671—007—9099—8
17. Venkatram N., Sai Santosh Kumar R., Narayana Rao D. *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, p. 074309. DOI: 10.1063/1.2354417
18. Venkatram N., Narayana Rao D., Akundi M. A. *Opt. Expr.*, 2005, vol. 13, p. 867. DOI: 10.1364/OPEX.13.000867
19. Han M. Y., Huaung W., Chew C. H., et al. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, p. 1884. DOI: 10.1021/jp972877z
20. Sun Y.-P., Riggs J. E., Rollins H. W. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, p. 77. DOI: 10.1021/jp9835014
21. Karimzadeh R., Aleali H., Mansour N. *Opt. Commun.*, 2011, vol. 284, p. 2370. DOI: 10.1016/j.optcom.2011.01.014
22. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. *Dokl. AN SSSR*, 1967, vol. 174, no. 24, p. 787.
23. Hediger H., Junod P., Steiger R. *J. Lumin.*, 1981, vol. 24/25, pt. 2, p. 881. DOI: 10.1016/0022—2313(81)90110—1
24. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Latyshev A. N., et al. *Opt. spectr.*, 2007, vol. 103, no. 3, p. 497.
25. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Kosyakova E. A., et al. *Phys. B.*, 2009, vol. 404, p. 5013.
26. Ievlev V. M., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., et al. *Dokl. AN.*, 2006, vol. 409, no. 6, p. 756.
27. Ovchinnikov O. V., Vorob'eva R. P., Evlev A. B., et al. *J. of Appl. Spectr.*, 2006, vol. 73, no. 5, p. 592.
28. Ovchinnikov O. V., Kosyakova E. A., Smirnov M. S., et al. *J. of Appl. Spectr.*, 2007, vol. 74, no. 5, p. 617.
29. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Kosyakova E. A., et al. *Semicond.*, 2009, vol. 43, no. 3, p. 364. Available at: <http://journals.ioffe.ru/ftp/2009/03/p364—368.pdf>
30. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Latyshev A. N., et al. *Quant. Electron.*, 2010, vol. 40, no. 6, p. 490.
31. Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N., Smirnov M. S., et al. *Opt. spectr.*, 2013, vol. 114, no. 4, p. 603.
32. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shapiro B. I., et al. *Opt. spectr.*, 2013, vol. 115, no. 3, p. 389.
33. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shapiro B. I., et al. *Theor. and Exp. Chem.* 2012. vol. 48. no. 1. p. 43.
34. Shatskikh T. S., Smirnov M. S., Shapiro B. I., et al. *J. biolog. chem. Lumin.*, 2012, vol. 27, no. 6, p. 31.
35. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shatskikh T. S., et al. *J. Nanopart. Res.*, 2014, vol. 16, no. 2, p. 2286. DOI: 10.1007/s11051—014—2286—5
36. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S., et al. *J. Lumin.*, 2014, vol. 156, p. 212. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.08.026
37. Sutherland R. L. *Handbook of nonlinear optics*. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1996. 685 p.
38. Yu Y.-M., Kim K.-M., Lee S.-K., et al. *J. Appl. Phys.* 2002, vol. 92, p. 1162. DOI: 10.1063/1.1486026
39. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., et al. *Phys. E.*, 2015, vol. 68, p. 159. DOI: 10.1016/j.physe.2014.10.042
40. Korolev N. V., Starodubtsev S. E., Bormontov E. N., Klinskikh A. F. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 67. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_1_2011_011.pdf
41. Korolev N. V., Starodubtsev S. E., Bormontov E. N., Klinskikh A. F. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 2, p. 133. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_007.pdf
42. Bergmann K., O'Konski C. T. *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, p. 2169. DOI: 10.1021/j100804a048
43. Kvashnina N. V., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., et al. *Zhurn. Vestn. VGU. Ser. Fiz. Matem.*, 2006, no. 1, p. 33. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2006&num=01&f_name=2006—01—06

44. Chernykh S. V., Ovchinnikov O. V., Vorob'eva R. P., et. al. *Zhurn. Vestn. VGU. Ser. Fiz. Matem.*, 2006, no. 1, p. 97. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/>

[view.asp?sec=physmath&year=2006&num=01&fname=2006-01-18](http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=physmath&year=2006&num=01&fname=2006-01-18)

45. Sanchez-de-la-Llave D., Iturbe Gastilo M. D., Ramos Garcia R. *Proc. SPIE.*, 2003, vol. 4797, p. 110.

Корсунова Ольга Юрьевна — студент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(920) 4178533, e-mail: kors_olga@bk.ru

Korsunova Ol'ga Yu. — Student, Voronezh State University, ph.: +7(920) 4178533, e-mail: kors_olga@bk.ru