

УДК 535.14; 535.34

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ МОЛЕКУЛ Azure A И КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$

А. И. Звягин<sup>1</sup>, М. С. Смирнов<sup>1</sup>, О. В. Овчинников<sup>1</sup>, А. С. Селюков<sup>2</sup>

*Представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика, наблюдаемого в гибридных ассоциатах красителя Azure A с коллоидными квантовыми точками  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  под действием 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм)  $Nd^{3+}:YAG$  лазера. Показано, что ассоциация приводит к усилению насыщения поглощения в красителе в 4.5 раза, что вызвано фотопереносом носителей заряда между компонентами гибридного ассоциата.*

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки,  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , краситель Azure A, гибридные ассоциаты, нелинейное поглощение света.

*Введение.* Развитие технологий фотоники определяет большой интерес к разработке “умных” материалов, свойства которых позволяют осуществлять управление параметрами оптического излучения [1–6]. В частности, создание новых эффективных материалов, обладающих обратным насыщением поглощения (ОНП) и нелинейной рефракцией, важно для создания эффективных ограничителей оптической мощности, защищающих глаза и фотоприёмные устройства от мощного лазерного излучения и т.п. [7–10]. Оптические нелинейности, обусловленные гибридной ассоциацией КТ и молекул красителей, интересны с точки зрения дополнительных возможностей влияния на такие характеристики, как порог и скорость наступления нелинейности, динамический диапазон [11, 12]. Физические механизмы формирования нелинейной рефракции и ОНП в подобных системах пока не разработаны. В данной работе рассмотрены особенности нелинейного поглощения гибридных ассоциатов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и молекул тиазинового красителя Azure A (AzA), наблюдаемого при возбуждении 10 нс импульсами второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (532 нм).

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, 394018 Россия, Воронеж, Университетская пл., 1.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: selyukov@lebedev.ru.

*Исследованные образцы, методики исследования и аппаратура.* Образцы коллоидных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  синтезировали в рамках водной методики, описанной в [13]. В растворы, содержащие прекурсоры кадмия и цинка ( $Cd^{2+}/TGA$  и  $Zn^{2+}/TGA$ ), добавляли водный раствор  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (0.5 ммоль) при  $pH = 7$  и температуре 20 °С. Сформированные КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  высаживали ацетоном, центрифугировали и повторно растворяли в бидистиллированной воде. Для увеличения стабильности коллоидного раствора в центрифугированный раствор КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  вводили 1% желатины по массе.

Смеси коллоидных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с молекулами AzA получали введением этанольного раствора красителя в желатиновый золь, содержащий КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ . Концентрация AzA в смеси с КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  составляла ( $10^{-4}$  моль AzA)/л, а КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  – ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль КТ)/л, что обеспечивало соотношение числа молекул к КТ  $[n_{AzA}]:[n_{КТ}]$ , равное 2:1.

Полученные смеси исследовали в виде растворов. Образцами для сравнения служили желатиновые растворы, содержащие отдельно КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и AzA в количествах, эквивалентных используемым при формировании гибридных ассоциатов.

Исследование нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с молекулами AzA выполняли с помощью методики  $Z$ -сканирования [14]. Использовали экспериментальную установку, подробно описанную в [15]. Исследования выполняли на второй гармонике  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с  $\lambda = 532$  нм. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой  $f = 310$  мм. Диаметр перетяжки пучка составлял 75 мкм. Исследуемые образцы в кювете перемещали вдоль оси  $Z$  через фокальную точку, используя линейный транслятор 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) с шагом 0.5 мм, управляемый компьютером, причем для растворов красителя использовали 1 мм кювету, для КТ и ассоциатов – кювету 5 мм.

Кривые  $Z$ -сканов получали в геометрии с открытой (OA) и закрытой апертурой (CA) [14]. Отношение прошедшего излучения, зарегистрированного вторым фотодиодом, и падающего излучения, зарегистрированного первым фотодиодом, брали в качестве нормализованного пропускания (Т). Вдали от фокальной точки, где не возникают нелинейные процессы, нормализованное пропускание равно 1. Схема  $Z$ -сканирования была откалибрована с использованием известных значений нелинейных параметров  $CS_2$  [14]. Запись  $Z$ -сканов осуществляли при энергиях пробных импульсов 0.22 мДж и 0.61 мДж.

Спектры оптического поглощения и люминесценции растворов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , AzA и их смесей записывали на спектрометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA), причем для растворов красителей использовали кварцевую кювету толщиной 0.3 мм, для растворов КТ и ассоциатов – 1 мм. Структурные свойства полученных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, Libra 120, CarlZeiss, Германия). Распределения по размерам для ансамбля КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  получали при цифровом анализе изображений ПЭМ. Полученная гистограмма распределения по размерам показала формирование нанокристаллов  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  со средними размерами 1.9 нм с дисперсией в пределах 20%. Данные, полученные по рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA, Швейцария), указывают на формирование нанокристаллов смешанного состава в кубической решетке ( $F\bar{4}3m$ ). Рентгеновские рефлексы оказались уширенными за счет размерного эффекта.

*Результаты и их обсуждение.* Спектральные свойства компонентов гибридных ассоциатов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и AzA, а также их смесей, исследуемых в работе, представлены на рис. 1.

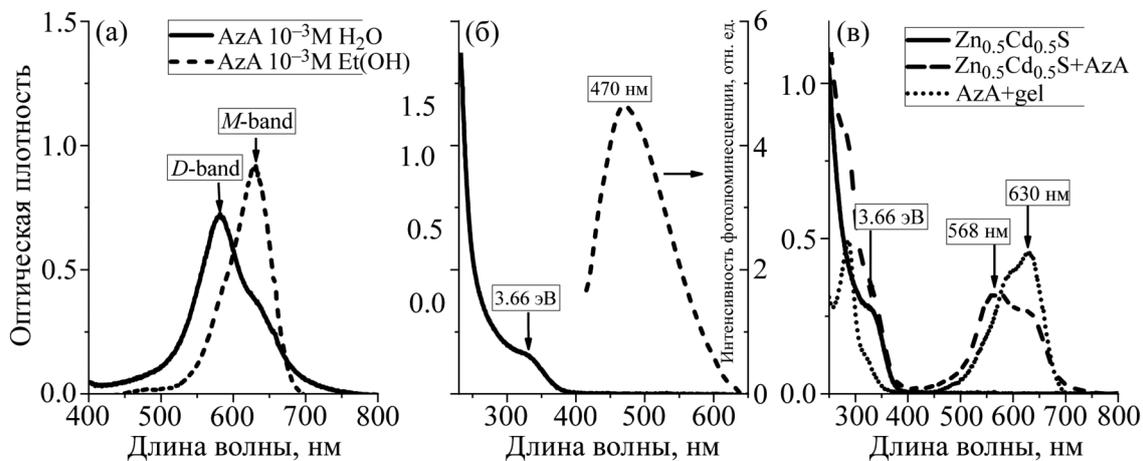


Рис. 1: Спектральные свойства растворов AzA (а), КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (б), и ассоциатов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S + AzA$  (в). Оптическая плотность  $D = \log \frac{1}{T}$ , где  $T$  – коэффициент пропускания.

В спектре оптической плотности КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  наблюдали особенность вблизи 3.66 эВ (рис. 1(б)), которая вызвана размерным эффектом в экситонном поглощении, поскольку край фундаментального поглощения кубических кристаллов  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  расположен в области 3.0 эВ [16]. При возбуждении излучением с длиной волны 313 нм

наблюдается люминесценция КТ с максимумом при 470 нм (рис. 1(б)); она возникает в результате донорно-акцепторной рекомбинации [17], в то время как экситонная люминесценция для подобных КТ имеет максимум при 340–350 нм.

Взаимодействие КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с молекулами AzA проявляется в незначительном красном сдвиге максимума мономерной полосы поглощения от 630 нм к 634 нм (рис. 1(в)). Установлено также формирование коротковолновой полосы при 568 нм и уменьшение интенсивности в полосах, связанных с мономерами AzA (634 нм). С коротковолнового края отмечено увеличение полуширины полосы поглощения красителя AzA на 18–20%.

На рис. 2 приведены данные, демонстрирующие проявления оптических нелинейностей, наблюдаемых на длине волны 532 нм методом Z-сканирования. Для КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в Z-сканах нелинейный отклик отсутствовал (рис. 2(в) врезка).

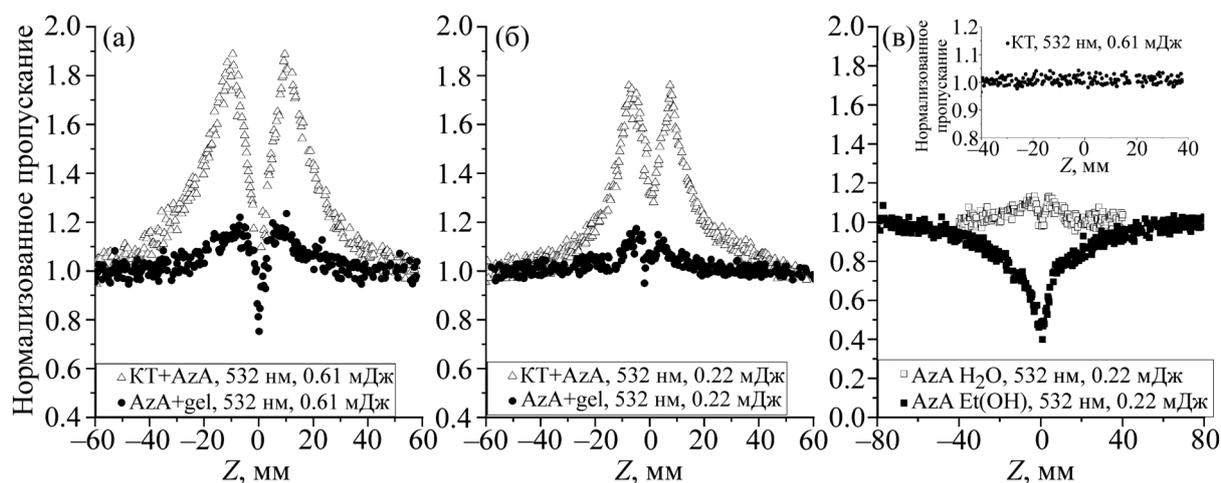


Рис. 2: Z-сканы для ассоциатов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S + AzA$  и AzA в желатине при энергиях пробных импульсов: (а) 0.61 мДж, (б) 0.22 мДж и (в) водные и этанольные растворы AzA, на врезке Z-скан КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ .

Для AzA в желатине отмечен сложный вид кривой Z-скана (рис. 2(а),(б)), содержащий в себе широкий симметричный контур просветления (нормализованное пропускание было на уровне 1.2) и узкий симметричный провал вблизи фокальной плоскости и  $\Delta T = 0.4$ . Анализ Z-сканов, записанных для водных и этанольных образцов AzA (рис. 2(в)), свидетельствует о том, что широкий симметричный провал, обусловленный ОНП, характерен для мономеров, максимальная концентрация которых характерна для этанольных растворов. В присутствии значительной концентрации димеров AzA, анало-

гично случаю желатиновых растворов, обнаружено просветление, и вблизи фокальной плоскости на его фоне обнаружен узкий провал.

Для ассоциатов КТ и AzA установлено усиление нелинейно-оптического отклика, характерного для мономеров AzA (рис. 2(а)). При максимальной энергии импульса величина нормализованного пропускания при просветлении увеличивается до 1.85–1.90. Глубина симметричного провала в нормализованном пропускании вблизи фокальной плоскости достигала 0.8. При меньших значениях энергии импульса (0.22 мДж) наблюдалась аналогичная картина (рис. 2(б)). При этом величина симметричного провала в нормализованном пропускании уменьшалась до 0.5.

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что наблюдаемое усиление нелинейного поглощения лазерных 10 нс импульсов второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  лазера (532 нм) обусловлено гибридной ассоциацией КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  и молекул AzA.

Для интерпретации наблюдаемых  $Z$ -сканов, характерных для молекул AzA, использовали пятиуровневую схему, включающую для мономеров основное, первое и второе возбуждённые синглетные состояния, а также два триплетных состояния. Для этанольных растворов AzA, в которых доля мономеров максимальна, широкий провал в  $Z$ -сканах наблюдается вследствие ОНП с участием триплет-триплетных переходов, аналогично случаю мономеров красителя схожего строения – метиленового голубого [18]. При увеличении доли димеров AzA уровень линейного поглощения ими растёт. Условием возникновения ОНП является превосходство сечения поглощения второго каскада над первым. Для мономеров AzA вторым каскадом выступает триплет-триплетное поглощение. Синглетные переходы из основного состояния имеют для длины волны 532 нм низкую вероятность из-за значительной отстройки от резонанса (рис. 1(а)) и реализуется условие наблюдения ОНП. При возрастании доли димеров AzA в водных и желатиновых растворах сильно увеличивается их линейное поглощение, возникновение ОНП затруднено и наблюдается просветление.

Вместе с тем, узкий провал вблизи  $z = 0$  не может быть связан с ОНП, в котором участвуют возбуждённые состояния красителя, поскольку насыщение поглощения (НП) и ОНП обусловлены заселённостью первого синглетного возбуждённого состояния AzA (см. выражение для поглощения 5-уровневой схемы для лазерного пучка, распространяющегося вдоль оси  $z$  через поглощающую среду [19]):

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_0 I n_0 - \sigma_1 I n_1 - \sigma_2 I n_3 - \beta I^2, \quad (1)$$

где  $I$  – интенсивность падающего излучения,  $\sigma$  и  $n$  – эффективные сечения поглощения и заселённости уровней,  $\sigma_0 I n_0$  – поглощение основным синглетным состоянием,  $\sigma_1 I n_1$  –

поглощение возбуждённым синглетным состоянием,  $\sigma_2 I n_3$  – триплет-триплетное поглощение,  $\beta I^2$  – двухфотонное поглощение (ДФП) из основного во второе возбуждённое синглетное состояние. При условии, что  $\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_3 > \sigma_0 n_0$ , среда затемняется. В формировании ОНП участвуют возбуждённые состояния. При обратном условии наблюдается НП, которое не может перейти в ОНП при увеличении интенсивности, поскольку слагаемые, ответственные за НП и ОНП, линейно зависят от интенсивности возбуждения. Напротив, слагаемое  $\beta I^2$ , ответственное за ДФП через виртуальные состояния, квадратично зависит от интенсивности излучения. Поэтому будет существовать некоторая пороговая интенсивность, начиная с которой ДФП будет доминировать как над ОНП, так и над НП. Квадратичная зависимость  $\beta I^2$  от интенсивности обеспечивает более узкий провал на кривой  $z$ -сканирования по сравнению с ОНП, что и наблюдается на рис. 2.

Установленное усиление нелинейно-оптического отклика в ассоциатах КТ и AzA невозможно объяснить возросшей долей димеров, для которых характерен рост НП. Уровень линейного пропускания для AzA в желатине на длине волны 532 нм и при толщине кюветы 5 мм составляет 22%. При этом для энергии в импульсе, составляющей 0.61 мДж, образец просветляется вблизи фокальной плоскости линзы до 25% (рис. 2(а)). Аналогичные значения для гибридных ассоциатов составили 10% и 45%. Таким образом, образец гибридных ассоциатов при максимальном просветлении имеет в два раза большее пропускание.

Усиление просветления AzA, наблюдаемое при гибридной ассоциации с КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ , в том числе в присутствии заметной концентрации мономеров, вызвано, по-видимому, переносом заряда от фотовозбуждённой молекулы красителя к КТ. В пользу этого предположения свидетельствует также тушение люминесценции AzA при ассоциации с КТ в условиях возбуждения излучением с длиной волны 532 нм. При этом интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ , возбуждаемая излучением с длиной волны 313 нм, практически не изменяется. Сопоставление имеющихся данных об энергиях ионизации КТ и AzA также свидетельствует о вероятности фотопереноса электрона с состояний “валентной зоны” нанокристаллов на состояния фотовозбуждённой молекулы AzA. Нейтральная форма этого красителя поглощает в более коротковолновой области, по сравнению с заряженными мономерной и димерной формами, что и приводит к усилению НП.

*Заключение.* Таким образом, гибридная ассоциация молекул AzA с КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  приводит к усилению насыщения поглощения более чем в четыре раза, обусловленному

фотопереносом электрона от КТ к фотовозбужденному катиону  $AzA^+$ , и формированием нейтральной формы красителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-32-00493 мол\_а).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Z. M. Liao, Ch. Hou, H.-Zh. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 203109 (2010).
- [2] A. A. Scalisi, G. Compagnini, L. Urso, et al., *Appl. Surf. Sci.* **226**, 237 (2004).
- [3] G. S. Boltaev, B. Sobirov, S. Reyimbaev, et al., *Appl. Phys. A* **122**(12), 999 (2016).
- [4] G. S. Boltaev, D. J. Fu, B. R. Sobirov, et al., *Opt. Express* **26**(11), 13865 (2018).
- [5] Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, А. И. Звягин и др., *Опт. и спектр.* **124**(5), 640 (2018).
- [6] А. С. Селюков, А. А. Исаев, А. Г. Витухновский и др., *ФТП* **50**(7), 963 (2016).
- [7] Y. Xie, S. H. Neo, Yo. N. Kim, et al., *Nanotechnology* **21**(1), 015703 (2009).
- [8] Y. Lei, H. Jia, W. He, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**(42), 17392 (2012).
- [9] I. L. Bolotin, D. J. Asunskis, A. M. Jawaid, et al., *J. Phys. Chem. C* **114**(39), 16257 (2010).
- [10] M. Y. Han, W. Huaung, C. H. Chew, et al., *J. Phys. Chem. B* **102**(11), 1884 (1998).
- [11] R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour, *Opt. Commun.* **284**(9), 2370 (2011).
- [12] S. Vempati, Y. Ertas, T. Uyar, *J. Phys. Chem. C* **117**(41), 21609 (2013).
- [13] М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, Н. А. Р. Хазаль, А. И. Звягин, *Неорган. материалы* **54**(5), 431 (2018).
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **26**(4), 760 (1990).
- [15] Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, А. И. Звягин и др., *Опт. и спектр.* **124**(5), 640 (2018).
- [16] E. A. Davis, E. L. Lind, *J. Phys. Chem. Solids* **29**(1), 79 (1968).
- [17] D. Kima, M. Miyamoto, T. Mishima, M. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **98**, 083514 (2005).
- [18] R. A. Ganeev, A. I. Zvyagin, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, *Dyes Pigm.* **149**, 236 (2018).
- [19] N.K.M.N. Srinivas, S. V. Rao, D.N.R. Srinivas, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**(12), 2470 (2003).

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.

После доработки 14 марта 2019 г.

Принята к публикации 14 марта 2019 г.