

УДК 535

НЕЛИНЕЙНАЯ РЕФРАКЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Ag_2S

Т. С. Кондратенко¹, М. С. Смирнов¹, О. В. Овчинников¹, А. И. Звягин¹,
Т. А. Чевычелова¹, И. В. Тайдаков²

Рассматриваются закономерности возникновения нелинейной рефракции в коллоидных растворах, содержащих квантовые точки Ag_2S , пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$), в концентрации 0.1% и со средним размером 2.0 нм. Методом Z-сканирования для 10 нс импульсов YAG:Nd-лазера на длине волны 532 нм для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих максимумом в экситонном поглощении при 590 нм, обнаружена самофокусировка, имеющая нетепловой характер и вызванная эффектом “заполнения зон” при возбуждении экситона.

Ключевые слова: нелинейная рефракция, квантовые точки Ag_2S , “заполнение зон”, Z-сканирование.

Введение. Коллоидные КТ являются интересными объектами нелинейной оптики, основными преимуществами которых являются высокая оптическая однородность коллоидного раствора, а также размерно-зависимые спектральные свойства. Размерная зависимость энергии перехода в поглощении и люминесценции открывает возможности для достижения резонансов, использование которых может снизить порог наступления оптических нелинейностей [1, 2]. Использование КТ с определенным набором локализованных состояний благоприятно сказывается на резонансном двухфотонном возбуждении и наступлении эффекта обратного насыщенного поглощения (RSA) [3, 4], либо нелинейной рефракции за счет эффекта заполнения зон [2, 5], вызванного изменением заселенности уровней размерного квантования и локальных состояний в КТ [6].

Интересным объектом для исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств являются коллоидные КТ Ag_2S . К настоящему време-

¹ Воронежский государственный университет, 394018 Россия, Воронеж, Университетская площадь, 1; e-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

ни известны исследования, в которых для КТ Ag_2S установлено двухфотонное поглощение (ТРА) или обратное насыщенное поглощение (RSA) [6–11]. В работе [12] рассмотрены закономерности нелинейной рефракции для КТ Ag_2S размером 3 нм, диспергированных в DMSO. Наблюдали дефокусировку, возникающую под действием непрерывного излучения с длиной волны 532 нм мощностью 100 мВт от лазера Nd:YVO₄. Сделан вывод о тепловом характере наблюдаемой рефракции. Нелинейная рефракция тепловой природы подтверждена также для КТ Ag_2S в работах [13, 14].

В условиях фемтосекундного и пикосекундного возбуждения (60 фс и 200 пс) Ti:sapphire лазером на длинах волн 800 нм и 400 нм при частоте повторения импульсов 1 кГц для коллоидных КТ Ag_2S размером около 4 нм, приготовленных в ТОРО (trioctylphosphineoxide) наблюдали как фокусировку, так и дефокусировку [15]. Исследованные в этой работе образцы имели широкий неоднородный спектр оптического поглощения с несколькими перегибами при 600 нм и 400 нм, связанный с неоднородным распределением наночастиц по размеру.

Данная работа посвящена установлению условий и закономерностей возникновения нелинейной рефракции для КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) со средним размером 2.0 нм.

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ создавали в рамках методик водного синтеза [16]. При приготовлении КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ основным источником серы была только TGA. Она одновременно выполняла функцию пассиватора. Для синтеза использовали Ag^+/TGA раствор прекурсора, полученный смешиванием AgNO_3 и TGA. Нитрат серебра растворяли в воде и добавляли TGA при pH 10. Кристаллизацию проводили при температуре 30 °С при молярном соотношении $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]$, составлявшем 1:1.

Размеры синтезированных ансамблей коллоидных КТ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Libra 120, CarlZeiss, Германия). Распределения по размерам для ансамбля КТ получали при цифровом анализе изображений ПЭМ. Из анализа ПЭМ изображений показано формирование КТ со средними размерами 2.0 нм и дисперсией 10–15%. Данные ПЭМ высокого разрешения показали дифракцию электронов от (031) атомных плоскостей нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой (пространственная группа $P2_1/c$) (рис. 1 в [17]).

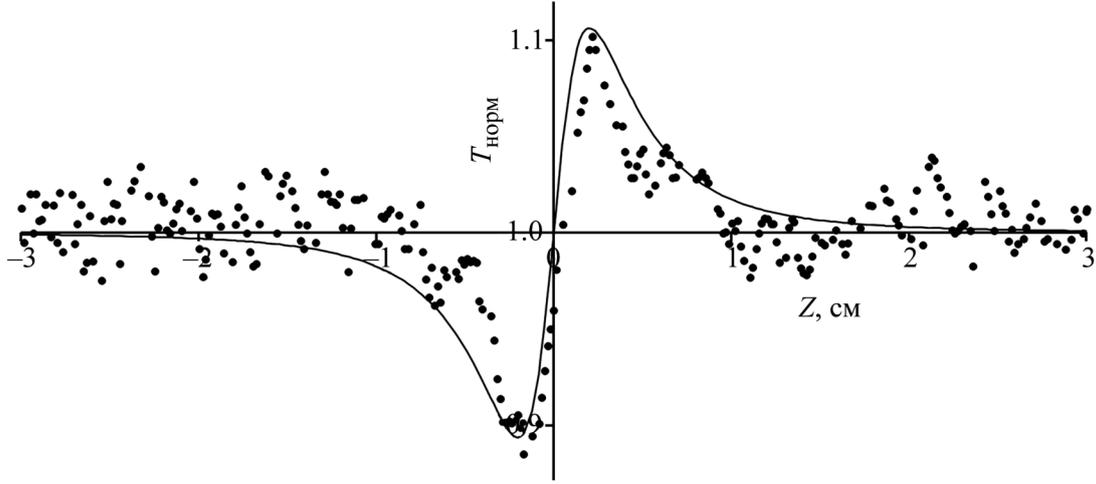
Исследования нелинейно-оптических свойств КТ Ag_2S выполняли методом Z-сканирования с помощью экспериментальной установки, аналогичной описанной в [18]. Использовали вторую гармонику Nd³⁺:YAG-лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с $\lambda = 532$ нм, полученную на кристалле KDP. Импульсы имели длительность 10 нс и

частоту повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 310 мм. Диаметр перетяжки пучка составлял 40 мкм. Энергию лазерного импульса измеряли калиброванным фотодиодом и регистрировали цифровым вольтметром. Исследуемые образцы перемещали вдоль оси Z через фокальную точку, используя линейный транслятор 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) с шагом 0.5 мм, управляемый компьютером. Выбор падающей мощности осуществляли с точки зрения предотвращения оптического пробоя исследуемых образцов. Интенсивности, использованные в экспериментах, не превышали 4×10^8 Вт·см⁻² (532 нм).

Особое внимание обращали на Z -сканы с закрытой апертурой (closed aperture, CA). Для их получения 1-мм апертуру фиксировали на расстоянии 150 см от фокальной плоскости, за которой располагался второй фотодиод. Отношение прошедшего излучения, зарегистрированного вторым фотодиодом, и падающего излучения, зарегистрированного первым фотодиодом, брали в качестве нормализованного пропускания (вдали от фокальной точки, где не возникают нелинейные процессы, нормализованное пропускание равно 1). Это позволяло избежать влияния неустойчивости лазерного излучения на полученные результаты. Каждая точка на экспериментальных зависимостях соответствует усреднению 20 измерений. Схема с CA позволяла определить знак и величину нелинейного показателя преломления среды, содержащей наночастицы. Схема Z -сканирования была откалибрована с использованием известных значений нелинейных оптических параметров кварцевого стекла.

Запись спектров оптического поглощения и фотолюминесценции осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics). Для возбуждения люминесценции использовали лазерные диоды LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм и PM-G80 (China) с излучением на длине волны 532 нм.

Результаты и их обсуждение. При исследовании Z -сканов в варианте с закрытой апертурой (CA) для образцов коллоидных КТ Ag₂S/TGA наблюдали нелинейную рефракцию при использовании импульсов с энергией 0.05 мДж. Кривые Z -сканирования несимметричны относительно фокальной плоскости собирающей линзы $Z = 0$ (рис. 1). Для отрицательных значений наблюдается минимум нормализованного пропускания ($T_{\min} = 0.88$), а для положительных – максимум ($T_{\max} = 1.10$). При этом нормализованное пропускание в фокальной плоскости линзы (для $Z = 0$) равно единице. Это указывает на возникновение положительной рефракции и отсутствие нелинейной абсорбции.

Рис. 1: Z -скан, записанный в схеме с СА для КТ Ag_2S .

Обработку полученных экспериментальных Z -сканов осуществляли фитированием теоретической кривой экспериментальных зависимостей [19]:

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi, \quad (1)$$

где $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$, $k = 2\pi/\lambda$, w_0 – радиус перетяжки, λ – длина волны излучения, $\Delta\Phi$ – параметр, определяющий нормализованное пропускание около фокальной плоскости в результате нелинейной рефракции, соответственно, $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$; I_0 – интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ – эффективная толщина образца, α – линейный коэффициент поглощения, L – толщина образца. Полученное в результате обработки экспериментальных данных значение нелинейного коэффициента преломления составило $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$.

Обратимся к наиболее вероятным механизмам возникновения нелинейной рефракции в КТ Ag_2S . Приведем оценки вклада тепловой рефракции в наблюдаемые Z -сканы. Для того чтобы понять причины наблюдаемых отличий в нелинейном отклике КТ, обратим внимание на то, что наблюдаемая нелинейная рефракция имеет положительный знак. Вместе с тем температурное изменение диэлектрической проницаемости $\frac{dn}{dT} < 0$ [12]. В случае импульсного излучения (в пренебрежении диффузией тепла) нелинейный показатель преломления будет иметь вид [20]:

$$\gamma_{\text{heat}} = n_2 \frac{4\pi}{cn_0} = \frac{1}{4n_0} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \cdot \alpha \cdot \frac{t_{\text{имп}}}{\rho \cdot C_p}, \quad (2)$$

где $\alpha = \frac{D}{l \ln 10}$, D – оптическая плотность на длине волны излучения, l – толщина кюветы. Здесь γ [$\text{м}^2/\text{Вт}$], $t_{\text{имп}}$ [с], l [см], ρ [$\text{г}/\text{см}^3$], C_p [$\text{эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$].

Обоснованность пренебрежения диффузией тепла при получении выражения (2) основывается на оценке времени формирования теплового равновесия в соответствии с выражением

$$\tau = \frac{\omega_0^2}{\chi}, \quad (3)$$

где ω_0 – радиус перетяжки пучка, χ – коэффициент температуропроводности. Для нашего случая, при $\omega_0 = 20$ мкм, $\chi = 1.04 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, время установления теплового равновесия ≈ 3.8 мс, что значительно превышает длительность лазерного импульса в 10 нс. Заметим, что в данной работе использовалась низкая частота повторения импульсов 1 Гц, что препятствует накоплению тепловой рефракции от предыдущих импульсов. Результаты оценки нелинейного показателя преломления γ с помощью выражения (1) составляет $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$. Рассчитанное значение для $\gamma_{\text{heat}} = -4.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{Вт}$ имеет отрицательный знак и показывает, что тепловые эффекты в случае 10 нс импульсов пренебрежимо малы.

Таким образом, обнаруженная нами нелинейная рефракция в КТ Ag_2S не связана с нагреванием образца. По-видимому, наиболее вероятным механизмом нелинейной рефракции является эффект “заполнения зон” (band filling) в КТ Ag_2S с участием уровней размерного квантования.

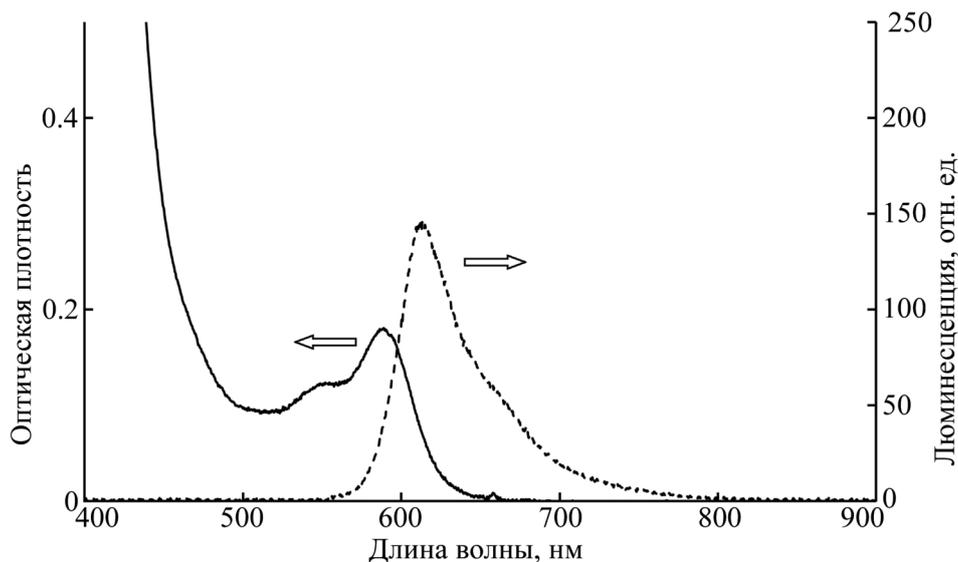


Рис. 2: Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S .

Для того чтобы рассмотреть особенности электронных переходов в КТ Ag_2S , которые могут приводить к нелинейной рефракции, проанализируем спектрально-люминесцентные свойства исследуемых образцов. Пик поглощения в основное состояние экситона (590 нм, 2.10 эВ) оказался с длинноволновой стороны от лазерного излучения второй гармоники YAG:Nd (532 нм). В спектре люминесценции присутствует узкая полоса люминесценции со стоксовым сдвигом в 0.05 эВ (рис. 2). Это экситонная люминесценция. Отметим, что дефектной люминесценции для этих образцов обнаружено не было, т.е. в исследуемых КТ Ag_2S под действием лазерного излучения возбуждается только экситон. Этот факт позволяет воспользоваться формулой для определения величины и знака нелинейной рефракции [21]:

$$\Delta n_{fc} = -\frac{2\pi N e^2}{n_0 \mu \omega^2} \cdot \frac{E_{fc}^2}{E_{fc}^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (4)$$

где μ – приведенная эффективная масса, N – концентрация свободных носителей заряда, n_0 – линейный показатель преломления, $\hbar\omega$ – энергия кванта лазерного излучения, E_{fc} – энергия резонансного перехода, обеспечивающего “заполнение зон”.

Знак изменения показателя преломления в выражении (4) определяется знаком знаменателя второй дроби. В нашем случае энергия кванта лазерного излучения (532 нм, 2.33 эВ) больше энергии экситонного перехода (590 нм, 2.10 эВ), т.е. $E_{fc}^2 - \hbar^2 \omega^2 < 0$, и $\Delta n_{fc} > 0$. Таким образом получаем рост показателя преломления с ростом интенсивности излучения и положительной рефракции для коллоидных КТ в случае возбуждения экситона в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и уменьшения концентрации невозбужденных КТ (изменения заселенности основного состояния). Видно, что наиболее вероятной причиной нелинейной рефракции для КТ Ag_2S , обладающих экситонной люминесценцией, является возбуждение экситонов и заполнение возбужденных состояний. Заметим, что предложенная схема изменения показателя преломления под действием света, в результате которого часть электронов переходит из основного состояния в возбуждённое, описывает только двухуровневую систему.

Проведенные методом Z -сканирования в схеме с закрытой апертурой исследования свидетельствуют о существовании на длине волны 532 нм эффекта нелинейной рефракции для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной фотолюминесценцией. Наблюдающаяся нелинейная рефракция ($\gamma = 2.1 \cdot 10^{-14}$ см²/Вт) возникает вследствие самофокусировки, которая не является тепловым эффектом. Поскольку тепловая линза в случае КТ Ag_2S имеет противоположный знак, то наблюдаемая закономерность отнесена к эффекту “заполнения зон”, связанному с возбуждением экситонов в КТ Ag_2S .

Работа выполнена при поддержке грантом РНФ (№ 17-72-10225).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. V. Antony, J. J. Pillai, Ph. Kurian, et al., *New J. Chem.* **41**, 3524 (2017).
- [2] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, R. I. Tugushev, et al., *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* **5**(4), 409 (2003).
- [3] O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, B. I. Shapiro, et al., *Semicond.* **49**, 373 (2015).
- [4] N. Venkatram, R. S. S. Kumar, D. N. Rao, *J. Appl. Phys.* **100**, 074309 (2006).
- [5] Q. Chang, Y. Gao, X. Liu, et al., *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **186**, 012076 (2018).
- [6] А. И. Звягин, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, А. С. Селюков, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(3), 23 (2019).
- [7] H. Aleali, N. Mansour, and M. Mirzaie, *World Acad. Sci. Engin, Technol. International J. Mater. Metal. Engin.* **8**(9), 1274 (2014).
- [8] О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица и др., *Квантовая электроника* **45**(12), 1143 (2015).
- [9] Y.-P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins, et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 77 (1999).
- [10] M. Y. Han, W. Huang, C. H. Chew, et al., *J. Phys. Chem. B* **102**, 1884 (1998).
- [11] H. Aleali and N. Mansour, *Optik* **127**, 2485 (2016).
- [12] R. Karimzadeh, H. Aleali, and N. Mansour, *Opt. Comm.* **284**, 370 (2011).
- [13] M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, M. Karimipour, et al., *Opt. Laser Technol.* **100**, 286 (2018).
- [14] H. Aleali, L. Sarkhosh, R. Karimzadeh, et al., *Phys. Stat. Solidi B* **248**, 680 (2011).
- [15] Y. Fu, R. A. Ganeev, C. Zhao, et al., *Appl. Phys. B* **125**, 1 (2019).
- [16] T. S. Kondratenko, A. I. Zvyagin, M. S. Smirnov, et al., *J. Lumin.* **208**, 193 (2019).
- [17] A. S. Perepelitsa, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, et al., *J. Lumin.* **198**, 357 (2018).
- [18] Т. С. Кондратенко, И. Г. Гревцева, А. И. Звягин и др., *Оптика и спектроскопия* **124**(5), 640 (2018).
- [19] X. Liu, S. Guo, H. Wang, et al., *Opt. Comm.* **197**, 431 (2001).
- [20] А. Г. Литвак, *Письма в ЖЭТФ* **4**(9), 341 (1966).

[21] D. A. B. Miller, C. T. Seaton, M. E. Prise, et al., Phys. Rev. Lett. **47**(3) 197 (1981).

Поступила в редакцию 6 мая 2019 г.

После доработки 30 мая 2019 г.

Принята к публикации 31 мая 2019 г.