

УДК 535.34; 535.37

УСИЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В СМЕСЯХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А. И. Звягин¹, Т. А. Чевычелова¹, К. С. Чирков¹, М. С. Смирнов¹,
О. В. Овчинников¹, А. С. Селюков², А. Н. Латышев¹

Методом Z-сканирования проанализирован нелинейно-оптический отклик в смесях коллоидных квантовых точек Ag_2S диаметром 2.5 нм, пассивированных тиогликолевой кислотой, и наночастиц серебра сферической геометрии диаметром 6 нм, пассивированных цитратом натрия в поле 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера. Установлено усиление нелинейного поглощения в смесях квантовых точек Ag_2S с наночастицами серебра на фоне подавления нелинейной рефракции. Тушение и ускорение кинетики люминесценции квантовых точек Ag_2S в присутствии наночастиц серебра свидетельствуют о взаимодействии компонентов смеси. Наблюдаемые закономерности в нелинейно-оптическом отклике объяснены изменением вероятностей оптических переходов с участием локальных уровней структурных дефектов коллоидных квантовых точек Ag_2S в условиях поляризующего действия плазмонных сферических наночастиц серебра.

Ключевые слова: плазмон-экситонная наноструктура, коллоидные квантовые точки, Ag_2S , плазмонная наночастица, нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, обратное насыщение поглощения.

¹ Воронежский государственный университет, 394018 Россия, Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: andzv92@yandex.ru.

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

Присутствие плазмонных наночастиц (НЧ) вблизи различных излучателей, например, молекул красителей, полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) может существенно влиять на оптические свойства последних, особенно на спектр, квантовый выход и время жизни люминесценции [1–8]. Одной из актуальных задач современной фотоники является установление условий формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе КТ и плазмонных НЧ, обеспечивающих уникальные оптические свойства, не характерные для исходных компонентов и обусловленные процессами обмена электронными возбуждениями между ними, эффектов Фано, Перселла и т. п. [1, 4–6]. Подобного рода плазмон-экситонные наноструктуры интересны для различных приложений, в числе которых люминесцентные сенсоры, метки, датчики температуры, pH , источники излучения с заданной статистикой фотонов и т. п. В отличие от люминесцентных свойств плазмон-экситонных наноструктур их нелинейно-оптические свойства практически не изучены, несмотря на перспективу их использования для создания различных устройств, в основе функционирования которых лежат система пассивного управления амплитудой и фазой лазерных импульсов [3, 5, 6].

Целью данной работы являлось исследование методом Z -сканирования закономерности нелинейно-оптического отклика в смесях коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (КТ Ag_2S), средним размером 2.5 нм со сферическими наночастицами серебра пассивированными цитратом натрия (НЧ Ag) средним диаметром 6 нм.

Исследуемые образцы синтезированы в рамках методик водного коллоидного синтеза. Синтез коллоидных КТ Ag_2S осуществляли при комнатной температуре и значении pH 11. Пассиватором КТ являлись молекулы тиогликолевой кислоты (TGA). Молярные соотношения прекурсоров TGA/ $AgNO_3$ / Na_2S составляли 2/1/0.5.

Синтез серебряных наночастиц серебра сферической геометрии (Ag НЧ) основан на последовательном восстановлении нитрата серебра $AgNO_3$ боргидридом натрия ($NaBH_4$) [8]. Пассиваторами выступали молекулы цитрата натрия, которые вводили в процессе синтеза. Смеси исследуемых образцов приготавливали введением раствора наночастиц металлов в раствор КТ после их предварительной очистки от продуктов реакции путем промывки дистиллированной водой посредством нескольких циклов центрифугирования-диспергирования. Соотношение концентраций КТ и НЧ составляло около 1000:1.

Цифровой анализ ПЭМ (Libra 120 (CarlZeiss, Germany)) изображений показал формирование ансамблей КТ Ag_2S средним размером 2.5 нм. Дисперсия по размеру КТ составила 15–20%. Средний размер НЧ Ag составил 6 нм.

Спектры оптического поглощения и люминесценции записывали с помощью спектрометра USB2000+ (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Измерения кинетики затухания люминесценции КТ проводились с использованием модуля TimeHarp~260 (PicoQuant, Germany), работающего в режиме счета одиночных фотонов. Детектором являлся ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Nickl, Germany) с временным разрешением 0.2 нс.

Для исследуемых образцов КТ Ag_2S в спектрах оптического поглощения наблюдали особенность при 804 нм, а в спектрах люминесценции – максимум при 980 нм. Для НЧ Ag в спектре экстинкции наблюдали максимум вблизи 420 нм (рис. 1(а)). При смешивании двух коллоидных растворов наблюдали двукратное тушение люминесценции КТ Ag_2S в смесях с НЧ Ag. Одновременно отмечено сокращение времени жизни люминесценции КТ Ag_2S с 4.6 нс до 2.2 нс. Спектры экстинкции света для таких смесей демонстрировали аддитивность спектральных свойств компонентов смеси. Таким образом, полученные при характеристике смесей спектрально-люминесцентные свойства демонстрируют возникновение взаимодействия коллоидных КТ Ag_2S с НЧ Ag.

Для синтезированных образцов КТ Ag_2S , НЧ Ag и их смесей методом Z -сканирования анализировали нелинейно-оптический отклик в поле 10 наносекундных импульсов второй гармоники (532 нм) $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера. Метод Z -сканирования основан на анализе зависимости нормализованного пропускания исследуемого образца от его положения относительно фокальной плоскости собирающей линзы [9]. Измерения проводились с использованием импульсов энергией 0.06 мДж, которую контролировали измерителем мощности и энергии PM100USB, детектор ES111C (Thorlabs).

Кривые Z -сканирования, получаемые при перемещении образца КТ Ag_2S вдоль оптической оси z относительно длиннофокусной линзы при использовании закрытой апертуры (СА), представляли собой кривые, несимметричные относительно фокальной плоскости собирающей линзы $Z = 0$ (рис. 1(б)), свидетельствующие о нелинейной рефракции в исследуемом образце [7, 9, 10]. Z -скан для образца КТ Ag_2S , полученный в геометрии установки с открытой апертурой (ОА), содержал отклик, характерный для нелинейного поглощения в КТ. Механизмом такой нелинейности является обрат-

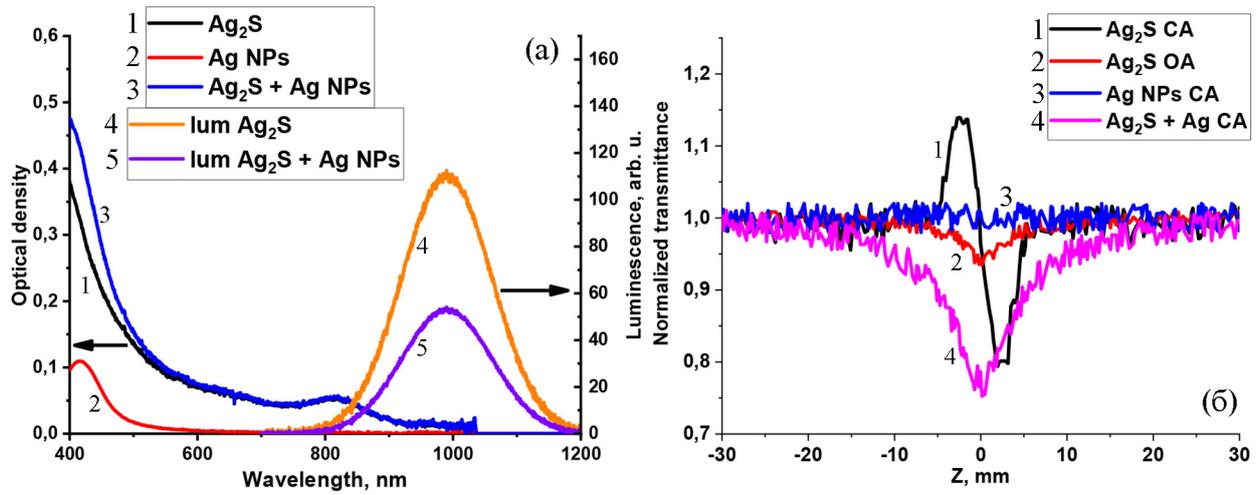


Рис. 1: Спектры экстинкции и люминесценции КТ Ag_2S , Ag НЧ и их смеси (а), Z -сканы исследуемых образцов (б).

ное насыщение поглощения (RSA) [11, 12]. Для коллоидных растворов НЧ Ag заметный нелинейно-оптический отклик в Z -скане отсутствовал, что, вероятно, связано с низкой концентрацией НЧ, используемой при формировании смесей с КТ.

При внесении НЧ Ag в коллоидный раствор КТ Ag_2S наблюдали исчезновение нелинейной рефракции и усиление нелинейного поглощения (рис. 1(б)). При этом с помощью записи сигнала рассеяния на дополнительный фотодиод, установленный под углом $\sim 3^\circ$ к оптической оси, экспериментально установлено отсутствие значительного динамического рассеяния света на частицах.

Нами выполнена оценка коэффициентов нелинейного поглощения (β) и нелинейной рефракции (γ) путем аппроксимации экспериментально полученных Z -сканов теоретическими кривыми, используемыми в [13]. Значения коэффициентов нелинейной рефракции и нелинейного поглощения составили для КТ Ag_2S $\gamma = -9.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ и $\beta = 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$, соответственно. Для смесей КТ Ag_2S с НЧ Ag значение γ осталось отрицательным, но по модулю стало менее $1.0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, $\beta = 9.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$.

Для анализа полученного результата учтем, что формирование симметричного провала вблизи фокальной плоскости линзы в присутствии образцов КТ Ag_2S обусловлено обратным насыщением поглощения, в формировании которого непосредственно участвуют уровни центров ИК рекомбинационной люминесценции этих КТ [11]. Нелинейную рефракцию этих же образцов определяет эффект заполнения состояний “band filling” [7, 9, 10] при фотовозбуждении 10 нс импульсами второй гармоники (532 нм) $Nd^{3+}:\text{YAG}$

лазера [11, 12]. Он связан с перераспределением заселенности локальных состояний КТ Ag_2S в поле лазерных импульсов, что приводит к изменению показателя преломления коллоидного раствора в соответствии с соотношением Крамерса–Кронинга [9]. В их числе и уровни центров люминесценции и мелкие ловушки, наличие которых также экспериментально установлено [11]. Далее, в работе использованы КТ и НЧ, оптические резонансы которых (пик люминесценции и плазмонный пик, соответственно) не перекрываются. В этом случае вероятно подавление спонтанной эмиссии (ИК люминесценции КТ Ag_2S) в присутствии НЧ Ag вследствие эффекта Перселла [1, 3, 7]. Соответственно, в такой ситуации возможно изменение соотношения вероятностей переходов, обеспечивающих возникновение обратного насыщения поглощения. В пользу этого предположения говорит уменьшение в 2 раза квантового выхода ИК люминесценции КТ в присутствии НЧ Ag. Однако при этом мы наблюдали заметное ускорение кинетики люминесценции. Ускорение кинетики люминесценции часто интерпретируют как резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от КТ к НЧ. Но в рассматриваемой системе спектральные условия для такого переноса отсутствуют. Поэтому наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта усиления обратного насыщения поглощения, по-видимому, является поляризующее действие плазмонных НЧ Ag. Присутствие плазмонных НЧ по данным [14] может изменять соотношение вероятностей двухступенчатых оптических переходов, определяющих RSA и реализующихся через примесные локализованные состояния, в том числе центры ИК люминесценции [14].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-22-00842.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Cao, W. Lin, M. Sun, et al., *Nanophotonics* **7**, 145 (2018). DOI: 10.1515/nanoph-2017-0059.
- [2] S. Hu, Y. Ren, Y. Wang, et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 22 (2019). DOI: 10.3762/bjnano.10.3.
- [3] A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, A. S. Perepelitsa, et al., *Condensed Matter and Interphases* **25**, 350 (2023). DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11258.
- [4] F. Davoodi, N. Talebi, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 6067 (2021). DOI: 10.1021/acsanm.1c00889.

- [5] R. K. Yadav, J. Aneesh, R. Sharma, et al., *Phys. Rev. Appl.* **9**, 044043 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.9.044043.
- [6] V. V. Danilov, A. S. Panfutova, A. I. Khrebtov, et al., *Opt. Lett.* **37**, 3948 (2012). DOI: 10.1364/OL.37.003948.
- [7] W. Yang, A. Chen, Z. Huang, R. Lee, *Opt. Express.* **23**, 13032 (2015). DOI: 10.1364/OE.23.013032.
- [8] A. J. Frank, N. Cathcart, K. E. Maly, V. Kitaev, *J. Chem. Educ.* **87**(10), 1098 (2010). DOI: 10.1021/ed100166g.
- [9] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1296 (1991). DOI: 10.1109/3.89946.
- [10] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, R. I. Tugushev, T. Usmanov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, 409 (2003). DOI: 10.1088/1464-4258/5/4/317.
- [11] T. S. Kondratenko, A. I. Zvyagin, M. S. Smirnov, et al., *J. Lumin.* **208**, 193 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.12.042.
- [12] T. S. Kondratenko, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, et al., *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **46**(6), 210 (2019). DOI: 10.3103/S106833561906006X.
- [13] X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, *Opt. Commun.* **197**, 431 (2001). DOI: 10.1016/s0030-4018(01)01406-7.
- [14] A. P. Rusinov, M. G. Kucherenko, *Opt. Spectrosc.* **128**, 1492 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20090179.

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 25 декабря 2023 г.

Принята к публикации 26 декабря 2023 г.