

УДК 535.14:535.34

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И Ag₂S, ПАССИВИРОВАННЫХ 2-МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. А. И. Звягин¹*, Т. А. Чевычелова¹, К. С. Чирков¹, М. С. Смирнов¹, О. В. Овчинников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: andzy92@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

С помощью методики Z-сканирования исследован нелинейно-оптический отклик гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS (со средним размером 2.2 нм) и Ag₂S (2.9 нм), пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, на длинах волн 355 и 532 нм при длительности импульсов 10 нс Nd³⁺:YAG лазера. Для обоих длин волн коллоидные растворы исследованных квантовых точек демонстрируют нелинейную рефракцию – дефокусировку. Обнаружен насыщающийся характер зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности лазерного излучения. Установлено, что за оба нелинейно-оптических эффекта отвечают локализованные состояния, например центр рекомбинационной люминесценции.

DOI: 10.31857/S036767652210026X

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается стабильный интерес к исследованиям нелинейно-оптических свойств и квантово-размерного эффекта для полупроводниковых квантовых точек (КТ) [1–7], что определяется возможностями легкой настройки как линейных (спектральных), так и нелинейных параметров (коэффициент нелинейной рефракции и поглощения). Дополнительного управления перечисленными параметрами удается достичь, осуществляя гибридную ассоциацию КТ, например, с молекулами органических красителей или плазмонными наночастицами [8–11], что определяется обменом электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов.

Особое место среди материалов для КТ занимают полупроводники нестехиометрических соединений, таких как PbS, Ag₂S, CdS и т.д. Благодаря склонности к нестехиометрии таких соединений в КТ формируется высокая концентрация локализованных состояний, которые могут участвовать в формировании оптических нелинейностей “накопительного” характера [8, 9, 11–14]. Особенно эффективны “накопительные” нелинейности для наносекундных длительностей лазерных импульсов, имеющих заметно более низкую интенсивность по сравнению с пико- и фемтосекундными импульсами. Несмотря на то, что нелинейно-оптические свойства квантовых то-

чек PbS и Ag₂S рассмотрены в заметном количестве работ [2, 7, 12, 15–18] в поле наносекундных, пикосекундных, фемтосекундных лазерных импульсов, а также при непрерывном возбуждении, к настоящему моменту времени отсутствует единая точка зрения о механизмах фотопроцессов, определяющих нелинейно-оптический отклик в КТ из нестехиометрических соединений.

В данной работе представлены результаты исследований нелинейно-оптического отклика гидрофильных КТ PbS/2-МРА средним размером 2.2 нм и КТ Ag₂S/2-МРА средним размером 2.9 нм, методом Z-сканирования на длинах волн 532 и 355 нм в поле наносекундных лазерных импульсов. Показано, что нелинейное поглощение и нелинейная рефракция определяются локализованными состояниями в КТ.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коллоидные КТ PbS/2-МРА синтезировали в воде. В качестве пассиватора использовалась 2-меркаптопропионовая кислота (2-МРА), источника серы – Na₂S, прекурсора свинца – Pb(NO₃)₂. В раствор Pb(NO₃)₂, при постоянном перемешивании, вливалась 2-МРА и повышался pH до 11. Далее вносили в реактор раствор Na₂S. Моляр-

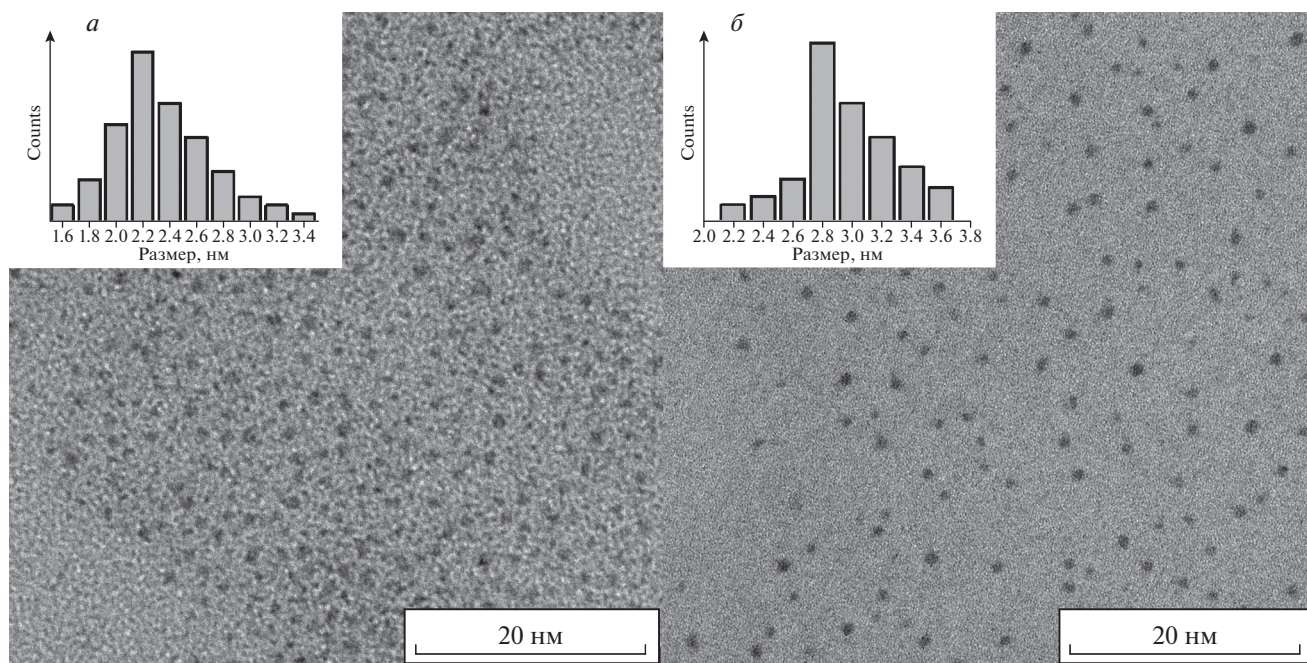


Рис. 1. ПЭМ изображения исследуемых образцов КТ PbS/2-MPA (а), КТ Ag₂S/2-MPA (б).

ные соотношения прекурсоров были следующими 2-MPA/Pb(NO₃)₂/Na₂S = 2/1/0.5.

КТ Ag₂S/2-MPA синтезировали в этиленгликоле: прекурсор серебра Ag(NO₃)₂ и пассиватор-источник серы 2-MPA растворяли в этиленгликоле и смешивали. Далее полученный раствор экспонировали излучением с длиной волны 395 нм. Молярное соотношение [Ag⁺] : [S²⁻] было равным 1 : 2. Для удаления продуктов реакции после синтеза КТ высаживали центрифугированием с добавлением этанола и диспергировали в воде.

Размер исследуемых КТ устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Цифровой анализ ПЭМ изображений (рис. 1) показал формирование ансамблей КТ PbS/2-MPA средним размером 2.2 нм и КТ Ag₂S/2-MPA 2.9 нм. Дисперсия по размеру КТ составила 15–30%.

Спектры поглощения и люминесценции записывали спектрометром USB2000+ (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Люминесценцию возбуждали лазерным диодом с длиной волны излучения 445 нм. Для представления спектров люминесценции в зависимости от энергии, пользовались следующим преобразованием: $I_{lum}(\lambda) = \Delta n / \Delta \lambda$; $I_{lum}(E) = \Delta n / \Delta E$, поскольку $E = hc/\lambda$; $dE = -hc/\lambda^2 d\lambda$, знак минус определяется противоположным направлением оси “E” и “λ”. Тогда $I(E) = \Delta n / \Delta \lambda(\lambda) d\lambda / dE \sim I(\lambda) / \lambda^2$. Измере-

ния кинетики затухания люминесценции КТ проводились с использованием модуля TimeHarp ~ 260 (PicoQuant, Germany), работающего в режиме счета одиночных фотонов с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс, определяющемся моделью ФЭУ. При этом время на канал можно было изменять в диапазоне от 0.025 нс до 1 с. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 445 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 50 МГц. Кривые затухания люминесценции аппроксимировали теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

Нелинейно-оптические свойства образцов коллоидных КТ исследовали методикой Z-сканирования [19] при использовании излучения, второй и третьей гармоники (532, 355 нм) Nd³⁺:YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 1 Гц. Методика основана на регистрации нормированного пропускания образца в зависимости от расстояния до фокуса собирающей линзы ($f = 300$ мм), через которую проходит пучок лазера. Перемещением образца вдоль оси Z достигается сканирование по интенсивности падающего на него излучения. Диаметр перетяжки пучка в фокальной плоскости равнялся 50 мкм. Коллоидный раствор КТ помещали в

кварцевую кювету толщиной 5 мм и перемещали, проходя фокальную плоскость от линзы к калиброванному фотодиоду при помощи моторизованного линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa), данная установка подробно описана в работе [20].

Схема Z-сканирования с открытой апертурой (ОА) позволяла измерять все прошедшее через образец излучение для определения зависимости нормированного пропускания от положения образца на оси z . Для наблюдения нелинейной рефракции использовали схему с закрытой апертурой (ЗА), для чего прошедшее через образец излучение ограничивали диафрагмой.

Нормированный коэффициент пропускания определяется как отношение коэффициента пропускания образца $T_{measure}(z)$ в точке с координатой z к коэффициенту пропускания образца в линейном режиме при низкой интенсивности, который регистрируется вдали от фокуса $T_{measure}(z \rightarrow \infty)$:

$$T = \frac{T_{measure}(z)}{T_{measure}(z \rightarrow \infty)}. \quad (1)$$

В этом методе пропускание образца измеряется при условии разных поперечных размеров гауссова пучка (разных интенсивностей). Другими словами, при изменении координаты z сканирование фактически выполняется в соответствии с интенсивностью зондирующего лазерного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов КТ PbS/2-МРА представляли собой широкие полосы с экситонным пиком при 1.74 эВ (рис. 2), что указывает на значительный квантово-размерный эффект в поглощении, поскольку ширина запрещенной зоны массивного PbS равна 0.41 эВ. Пик полосы люминесценции КТ PbS/2-МРА расположен при 810 нм, а полуширина полосы равна 115 нм (рис. 2). Исследование кинетики затухания люминесценции позволило определить среднее время затухания люминесценции равное 15 нс (рис. 2, врезка) в результате аппроксимации экспериментальных кривых суммой трех экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-t/\tau_i] \text{ и } \langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^3 a_i}. \quad (2)$$

Для КТ Ag₂S/2-МРА в спектрах пик экситонного поглощения располагался при 1.77 эВ, при ширине запрещенной зоны массивного Ag₂S в 1.0 эВ, что также свидетельствовало о квантовом ограничении носителей заряда. Спектр люминесценции КТ Ag₂S/2-МРА имел пик в районе 800 нм и полуширину порядка 120 нм. Среднее время за-

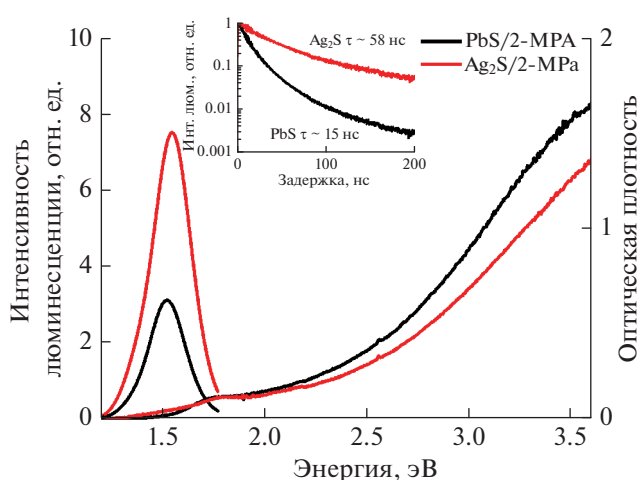


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции растворов КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА. На врезке – кинетика затухания люминесценции.

тухания люминесценции составило 58 нс. Таким образом, для обоих образцов излучение второй и третьей гармоники (532, 355 нм) Nd³⁺:YAG лазера, которое будет использовано для исследований нелинейно-оптического отклика попадает в область сильного собственного поглощения. Более того, пики экситонного поглощения для обоих образцов КТ расположены в одной спектральной области (рис. 2), а полуширина спектров люминесценции и величина стока сдвига пика люминесценции относительно экситонного пика в поглощении позволяет предположить рекомбинационный характер свечения через локализованные состояния центра люминесценции. В дальнейшем этот факт нам будет необходим при анализе нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Из-за высокого отношения поверхности к объему КТ, электронные квантовые состояния, связанные с поверхностью КТ и слоем молекул, выполняющих роль пассиватора и препятствующих их агрегации, так называемые интерфейсные состояния, оказывают существенное влияние на оптические свойства КТ. Интерфейсные состояния в КТ возникают из-за обрыванных связей на их поверхности и могут зависеть от степени стехиометрии состава, дефектов поверхности и влияют на оптическое поглощение, квантовую эффективность, интенсивность и спектр люминесценции. Так для КТ Ag₂S наблюдаются дефекты кристаллической структуры, часть которых может являться центрами излучательной рекомбинации [21], другая часть – локализованными состояниями, участвующими в поглощении [22].

Методом Z-сканирования [19] был исследован нелинейно-оптический отклик синтезированных образцов на длинах волн 355 и 532 нм Nd³⁺:YAG

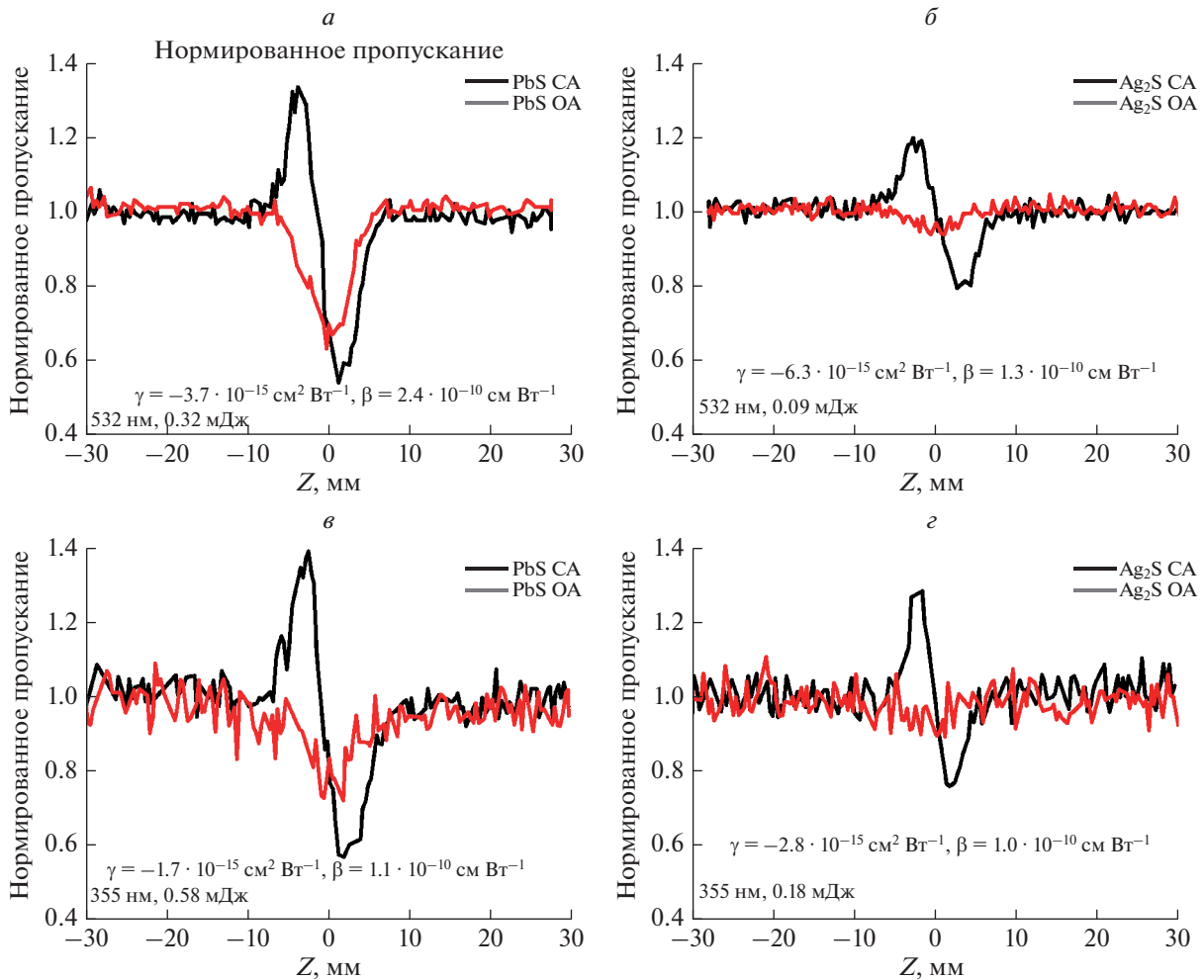


Рис. 3. Z-сканы образцов КТ PbS/2-MPA, полученные на длине волны зондирующего излучения 532 (а), 355 нм (в) и КТ Ag₂S/2-MPA, на длине волны 532 (б), 355 нм (г).

лазера с длительностью импульсов 10 нс (рис. 3). Форма кривой Z-сканирования в ЗА для всех случаев, представляющая собой слева от $z = 0$ пик и справа провал, указывает на дефокусировку излучения (рис. 3, черные кривые). В ряде работ показано, что дефокусировка является преимущественным механизмом реализации нелинейной рефракции в КТ PbS независимо от длительности лазерных импульсов в диапазоне от фемтосекунд до наносекунд [2, 15–17].

Напротив, для КТ Ag₂S/2-MPA нелинейная рефракция, в зависимости от длины волны зондирующего излучения бывает как положительного, так и отрицательного знака [12, 13, 18].

Кривые Z-сканирования в ОА всех случаях содержали провал в нормированном пропускании при расположении образца в фокальной плоскости собирающей линзы ($z = 0$), что указывает на нелинейное поглощение при высоких интенсивностях сфокусированного лазерного излучения.

Для определения коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции экспериментальные кривые Z-сканирования аппроксимировали выражением [23]:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi, \quad (3)$$

где $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$, $k = 2\pi/\lambda$, w_0 – радиус пучка в фокальной плоскости, λ – длина волны излучения, $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{eff}$ и $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}/2$ – параметры, описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки, γ – нелинейный показатель преломления, β – коэффициент нелинейного поглощения, I_0 – интенсивность лазерного излучения в перетяжке, $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ – эффективная толщина образца, α – коэффициент линейного поглощения, L – толщина образца.

Коэффициенты нелинейной рефракции (γ) и нелинейного поглощения (β) для КТ PbS/2-MPA ока-

зались равными: для 532 нм $\gamma = -3.7 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 2.4 \cdot 10^{-10}$ см/Вт; для 355 нм $\gamma = -1.7 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.1 \cdot 10^{-10}$ см/Вт. Для КТ Ag₂S/2-МРА: 532 нм $\gamma = -6.3 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.3 \cdot 10^{-10}$ см/Вт; для 355 нм $\gamma = -2.8 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.0 \cdot 10^{-10}$ см/Вт.

Необходимо отметить, что индекс нелинейной рефракции для КТ PbS/2-МРА меньше в ~1.7 раза, чем для Ag₂S/2-МРА как на длине волны 532, так и 355 нм. Напротив, нелинейное поглощение в КТ PbS/2-МРА (532 нм) больше в 2 раза чем в КТ Ag₂S/2-МРА. На длине волны 355 нм нелинейное поглощение КТ PbS/2-МРА меньше в 2.5 раза чем на 532 нм.

Таким образом, имеется набор экспериментальных данных о нелинейном отклике коллоидных растворов КТ PbS/2-МРА и Ag₂S/2-МРА. Однако простыми представлениями о двухфотонном поглощении и тепловой нелинейной рефракции наблюдающиеся закономерности не могут быть описаны. Для установления механизма нелинейного поглощения в КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА была построена зависимость нелинейного показателя поглощения ($\Delta\alpha$) от интенсивности падающего излучения (рис. 4). Аналогичный прием реализован нами ранее для КТ Ag₂S, пассивированных тиогликолевой кислотой [14].

Наблюдающиеся зависимости нелинейны и представляют собой насыщающиеся кривые. Напротив, для двухфотонного механизма нелинейного поглощения $\Delta\alpha$ линейно зависит от интенсивности падающего излучения $\Delta\alpha = \beta \cdot I$. Насыщающийся вид зависимости $\Delta\alpha(I)$ — характерен для нелинейного поглощения с участием реальных состояний, т.е. обратного насыщения поглощения. Таким образом, нелинейное поглощение в коллоидных растворах КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА для наносекундных импульсов на длинах волн 532 и 355 нм определяется обратным насыщением поглощения при переходах через локализованные состояния. В роли подходящих локализованных состояний могут выступать, например, центры рекомбинационной люминесценции, присутствие которых нами показано выше.

Как было показано ранее [13], нелинейная рефракция в наших экспериментах имеет не тепловую природу. Оценка величины коэффициента тепловой рефракции дает на два порядка меньшие значения, нежели полученные экспериментально. В таком случае основным механизмом реализации нелинейной рефракции в КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА является эффект заполнения состояний (band filling) [24, 25]. Так, в соответствии с соотношениями Крамерса—Кронинга, вслед за изменением населенности состояний КТ, в том числе и локализованных, будет меняться и показатель преломления.

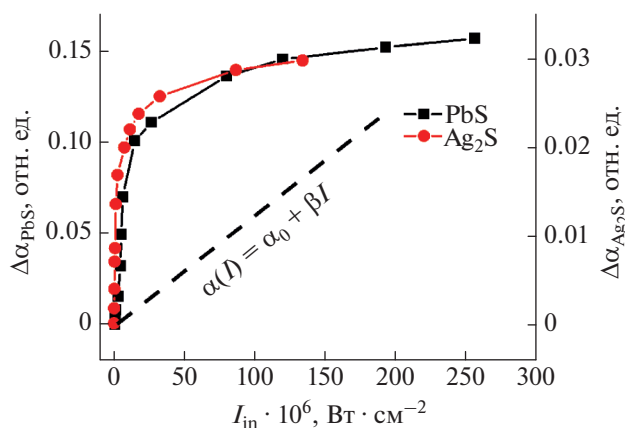


Рис. 4. Зависимость показателя поглощения растворов КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА от интенсивности зондирующего излучения.

Как было упомянуто выше, исследуемые КТ имеют приблизительно одинаковые энергетические состояния. Это хорошо видно из спектров поглощения и люминесценции. Эффективная ширина запрещенной зоны исследуемых КТ составляет порядка 1.75 эВ. Центры люминесценции, расположенные в запрещенной зоне КТ, имеют энергию порядка 1.54 эВ. При использовании зондирующего лазерного излучения с энергией фотонов 2.33 эВ (вторая гармоника) и, тем более, 3.49 эВ (третья гармоника), происходит значительная отстройка от резонансов в поглощении и люминесценции. Это может свидетельствовать о значительном участии ловушечных состояний в формировании нелинейно-оптического отклика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований методом Z-сканирования нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов PbS/2-МРА и Ag₂S/2-МРА, имеющих схожие спектрально-люминесцентные свойства, для излучения Nd³⁺:YAG лазера на длинах волн 532 и 355 нм и длительности импульсов 10 нс. Определены коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Коэффициент нелинейного поглощения на длине волны 532 нм в КТ PbS/2-МРА в 2 раза больше, чем в КТ Ag₂S/2-МРА, что делает его более перспективным для создания ограничителей оптической мощности на эффекте нелинейного поглощения в видимом диапазоне. На длине волны 355 нм наблюдается уменьшение коэффициента нелинейного преломления более чем в 2 раза по сравнению с коэффициентами на длине волны 532 нм, для обоих образцов КТ. На основе зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности лазерного излучения сделан

вывод в пользу реализации обратного насыщения поглощения, осуществляющегося через локализованные состояния дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00842).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antony J.V., Pillai J.J., Kurian Ph. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3524.
2. Ganeev R.A., Shuklov I.A., Zvyagin A.I. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 121. Art. No. 111499.
3. Pan H., Chu H., Li Y. et al. // Nanotech. 2020. V. 31. Art. No. 195703.
4. Skurlov I.D., Ponomareva E.A., Ismagilov A.O. et al. // Photonics. 2020. V. 7. Art. No. 39.
5. Molaei M., Karimipour M., Abbasi S. et al. // J. Mater. Res. 2020. V. 35. P. 401.
6. Zhu B., Wang F., Liao C. et al. // Opt. Express. 2019. V. 27. No. 3. P. 1777.
7. Yu D., Yu Z., Zhang Y. et al. // Optik. 2020. V. 210. Art. No. 164509.
8. Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Звягин А.И. и др. // Опт. и спектроск. 2018. Т. 124. № 5. С. 640.; Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Zvyagin A.I. et al. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. P. 673.
9. Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. et al. // Optik. 2020. V. 200. Art. No. 163391.
10. Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // Optik. 2020. V. 218. Art. No. 165122.
11. Звягин А.И., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Селюков А.С. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2019. Т. 46. № 3. С. 23; Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Selyukov A.S. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2019. V. 46. No. 3. P. 93.
12. Kondratenko T.S., Zvyagin A.I., Smirnov M.S. et al. // J. Luminescence. 2019. V. 208. P. 193.
13. Zvyagin A.I., Chevychelova T.A., Grevtseva I.G. et al. // J. Russ. Laser Res. 2020. V. 41. No. 6. P. 670.
14. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Звягин А.И. и др. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 4. С. 606.
15. Bolotin I.L., Asunskis D.J., Jawaid A.M., et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. Art. No. 16257.
16. Omari A., Moreels I., Masia F. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 115318.
17. Lia D., Lianga C., Liu Y. et al. // J. Luminescence. 2007. V. 122–123. P. 549.
18. Karimzadeh R., Aleali H., Mansour N. // Opt. Commun. 2011. V. 284. P. 370.
19. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. No. 4. P. 760.
20. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. // Dyes Pigments. 2018. V. 149. P. 236.
21. Tang R., Xue J., Xu B. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. No. 1. P. 220.
22. Mir W.J., Swamkar A., Sharma R. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. No. 19. P. 3915.
23. Liu X., Guo S., Wang H., Hou L. // Opt. Commun. 2001. V. 197. P. 431.
24. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Usmanov T. // J. Optics A. 2003. V. 5. P. 409.
25. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. // IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2018. V. 186. Art. No. 012076.

Nonlinear optical properties of colloidal quantum dots PbS and Ag₂S passivated with 2-mercaptopropionic acid

A. I. Zvyagin^a*, T. A. Chevychelova^a, K. S. Chirkov^a, M. S. Smirnov^a, O. V. Ovchinnikov^a

^a Voronezh State University, Voronezh, Russia

*e-mail: andzy92@yandex.ru

Using the Z-scan technique, the nonlinear optical response of hydrophilic colloidal PbS quantum dots with an average size of 2.2 nm and Ag₂S (2.9 nm) passivated with 2-mercaptopropionic acid (2-MPA) was studied at wavelengths of 355 nm and 532 nm at a pulse duration of 10 ns Nd³⁺:YAG laser. For both wavelengths, colloidal solutions of both PbS/2-MPA and Ag₂S/2-MPA exhibit non-linear refraction-defocusing. A saturating nature of the dependence of the nonlinear absorption coefficient on the laser radiation intensity is found. It is concluded that localized states, for example, the center of recombination luminescence, are responsible for both nonlinear optical effects.