



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

### Формирование плазмон-экситонных наноструктур с нелинейно-оптическим откликом на основе квантовых точек и наночастиц металлов

А. И. Звягин✉, Т. А. Чевычелова, А.С. Перепелица, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

#### Аннотация

Актуальной задачей является установления условий формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек и плазмонных наночастиц, обеспечивающих уникальные нелинейно-оптические свойства. В работе продемонстрировано формирование плазмон-экситонных наноструктур на основе гидрофильных коллоидных квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ ,  $Ag_2S$  и наночастиц металлов.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения и люминесценции выполнено обоснование формирования плазмон-экситонных гибридных наноструктур. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX'TRA (Швейцария), свидетельствуют о кубической кристаллической структуре ( $F\bar{4}3m$ ) синтезированных квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и моноклинной ( $P2_1/C$ ) кристаллической решетке  $Ag_2S$ . Методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что плазмонные наночастицы являются центрами адсорбции для квантовых точек. Определены средние размеры исследуемых образцов коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  (2.6 нм),  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (2.0 нм) и наночастиц металлов: наносферы серебра (10 нм), наностержни золота (4×25 нм). В смесях квантовых точек и плазмонных наночастиц установлена трансформация спектров экстинкции света смесей и тушение люминесценции квантовых точек. Методом Z-сканирования на длинах волн 355 нм и 532 нм в поле наносекундных лазерных импульсов определены нелинейно-оптические параметры исследуемых образцов. Найдены условия формирования гибридных наноструктур, обеспечивающие увеличение до 9 раз коэффициента нелинейного поглощения лазерных импульсов (355 нм и 532 нм) длительностью 10 нс за счет обратного насыщающегося поглощения, происходящего вследствие каскадных двухквантовых переходов на собственных и локальных состояниях коллоидных квантовых точек и подавление нелинейной рефракции.

Наблюдаемые изменения объяснены проявлением эффекта Перселла на состояниях квантовых точек в присутствии нанорезонаторов (наностержней золота и серебряных наносфер). Результаты данных исследований создают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения, а также квантовых сенсоров нового поколения.

**Ключевые слова:** нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, квантовая точка,  $Ag_2S$ ,  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , плазмонная наночастица, Z-скан

**Источник финансирования:** исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ № МК-4408.2022.1.2

**Благодарности:** исследования структурных свойств методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ВГУ».

**Для цитирования:** Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В. Формирование плазмон-экситонных наноструктур на основе квантовых точек и наночастиц металлов с нелинейно-оптическим откликом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

✉ Звягин Андрей Ильич, e-mail: andzv92@yandex.ru

© Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S. Formation of plasmon-exciton nanostructures based on quantum dots and metal nanoparticles with a nonlinear optical response. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

## 1. Введение

В последнее время перспективной и актуальной задачей является создание гибридных наноструктур с «плазмон-экситонным» взаимодействием, построенных на основе плазмонных наночастиц (НЧ) благородных металлов, полупроводниковых квантовых точек (КТ) и/или молекул красителей [1]. Интерес представляют свойства таких наноструктур, не характерные отдельным компонентам, прежде всего, оптические, особенно актуальна проблема их прогнозирования и управления. Они определяются как составом и спектральными резонансами компонентов, так и механизмами межмолекулярных взаимодействий. Проявление взаимодействия компонентов таких гибридных систем находят в спектрах поглощения и люминесценции КТ и экстинкции наночастиц. В случае люминесценции проявлением взаимодействия компонентов часто выступают признаки обмена электронными возбуждениями между компонентами наносистемы [2–4], а также эффекты плекситонной связи, возникающей при электронном возбуждении системы [1, 5–7]. В последнем случае принципиальное значение имеет настройка оптических резонансов компонентов структуры, то есть степень их перекрытия.

Отдельной задачей в физике плазмон-экситонных наноструктур является установление условий их формирования, обеспечивающих существенную модификацию нелинейно-оптических свойств их компонентов. Подобные системы могут быть использованы для квантовой сенсорики. В ряде работ обнаружена возможность модификации/гибридизации нелинейно-оптических свойств молекул красителей, адсорбированных на плазмонных наночастицах [4, 8, 9]. В подобных гибридных наноструктурах процессы переноса электронных возбуждений обеспечивают изменения нелинейно-оптического отклика. Взаимодействие в смесях сферических наночастиц золота и красителя метиленового голубого обеспечивает усиление обратного насыщенного поглощения за счет эффекта Перселла, проявляющегося в увеличении вероятности триплет-триплетного поглощения метиленового голубого [10]. Условия формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек и плазмонных наночастиц, обеспечивающих уникальные нелинейно-

оптические свойства до сих пор остаются невыясненными. Данная работа частично восполняет этот пробел и посвящена установлению закономерностей формирования плазмон-экситонных наноструктур на основе коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  (2.6 нм),  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  (2.0 нм), пассивированных тиогликолевой кислотой, и наночастиц серебра и золота, обеспечивающих усиление в 8–9 раз нелинейного поглощения в КТ.

## 2. Экспериментальная часть

Исследуемые образцы синтезированы в рамках методик водного коллоидного синтеза. В синтезе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), прекурсором серебра являлся водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). В данный раствор вносили при постоянном перешивании водный раствор TGA, образовывался комплекс  $\text{Ag-TGA}$ . С повышением показателя pH раствора до 11, раствор становился прозрачным. Далее вносили в реактор водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в качестве источника серы. Молярные соотношения прекурсоров  $\text{TGA/AgNO}_3/\text{Na}_2\text{S}$  были как 2:1:0.5. Аналогичным образом синтезировали КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ , за исключением того, что pH комплекса  $\text{Zn(Cd)-TGA}$  повышали до 7. Для удаления продуктов реакции после синтеза КТ высаживали центрифугированием с добавлением этанола и повторно диспергировали в воде.

Для формирования наностержней золота ( $\text{Au NC}$ ) использовали многостадийный коллоидный синтез [11]. Водный раствор ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) использовали для выращивания цилиндрических НС, являясь одновременно слабым восстановителем и анизотропной средой. Исходно, затравочный раствор наносфер золота размером 3 нм получали путем восстановления водной золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  (7 мкл, 0.36 моль) раствором  $\text{NaBH}_4$  (1.0 мл, 5 ммоль) в водном растворе ЦТАБ (20 мл, 0.02 ммоль). Анизотропию роста НЧ обеспечивали в результате введения смеси  $\text{HAuCl}_4$  (28 мкл, 0.36 моль), ЦТАБ (50 мл, 0.1 ммоль),  $\text{AgNO}_3$  (0.1 мл, 0.02 моль) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (5 мл, 0.05 мкмоль). Добавление  $\text{AgNO}_3$  способствует управлению соотношением длины к диаметру  $\text{Au NC}$ .

Синтез серебряных наночастиц серебра сферической геометрии ( $\text{Ag НЧ}$ ) основан на последовательном восстановлении нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$

боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) и стабилизацией цитратом натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) и перекисью водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Бромид калия ( $\text{KBr}$ ) ограничивает рост наночастиц серебра, что приводит к получению наносфер заданного размера [12]. Готовые коллоидные растворы наночастиц металлов очищали от продуктов реакции путем промывки дистиллированной водой посредством нескольких циклов центрифугирования-диспергирования. Смеси исследуемых образцов приготавливали введением раствора наночастиц металлов в раствор КТ.

Размер исследуемых КТ и наночастиц металлов устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX'TRA (Швейцария), исследования выполнялись на излучении  $\text{K}\alpha_1$  линии меди ( $1.54056 \text{ \AA}$ ). Спектры оптического поглощения и люминесценции записывали спектрометром 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&Hickl Germany) с временным разрешением 0.2 нс. Кривые затухания люминесценции аппроксимировали теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

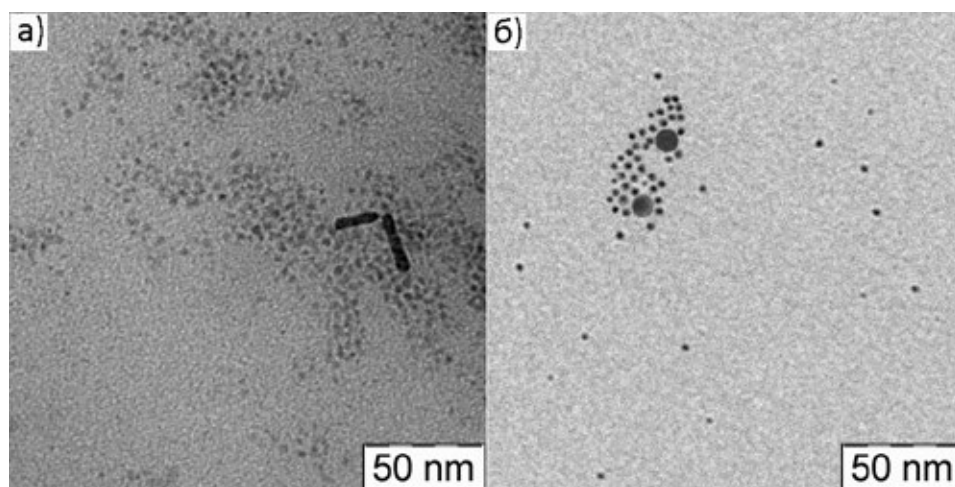
Анализ нелинейно-оптического отклика исследуемых образцов использовали метод Z-ска-

нирования [13]. Он основан на измерении нормализованного пропускания исследуемого образца при его перемещении относительно фокальной плоскости собирающей линзы вдоль оптической оси  $z$ . Коэффициент нормализованного пропускания определяли как отношение коэффициента пропускания образца  $T(z)$  в точке с координатой  $z$  к пропусканию образца в линейном режиме при низкой интенсивности, которое регистрируется вдали от фокуса линзы ( $T(z \rightarrow \infty)$ ). В этом методе пропускание образца измеряли при условии различного поперечного размера гауссова пучка (различной интенсивности). Другими словами, при изменении координаты  $z$  фактически осуществляли сканирование по интенсивности лазерного излучения.

Использовали излучение третьей и второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длиной волны излучения 355 нм и 532 нм, соответственно, длительностью 10 нс и частотой повторения 1 Гц. Излучение фокусировалось сферической линзой с фокусным расстоянием 300 мм. Кварцевые кюветы толщиной 5 мм, содержащие исследуемые образцы, перемещались по оптической оси  $z$  зондирующего лазерного импульса через фокальную плоскость собирающей линзы с помощью линейного транслятора. Радиус перетяжки составлял ~30 мкм. Измерения проводились с использованием энергий в импульсе 1.33 мДж (355 нм) и 0.16 мДж (532 нм).

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены ПЭМ изображения исходных компонентов и их смесей. Из рисунка 1 а видно, что в рамках используемых подходов к синтезу происходит формирование от-



**Рис. 1.** ПЭМ изображения синтезированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , сопряженных с наностержнями золота (а), КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  сопряженные с наносферами серебра (б)

дельных КТ  $Ag_2S$  средним размером 2.6 нм с дисперсией по размеру 20-30%. Полученные наночастицы золота представляли собой наностержни средним размером  $4 \times 25$  нм (рис. 1а). По данным ПЭМ изображений КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  имели средний размер по ансамблю 2.0 нм при той же дисперсии (рис. 1б). Наночастицы серебра  $Ag$  НЧ сферической геометрии имели средний размер 10 нм. По данным рентгеновской дифракции удалось установить кубическую кристаллическую структуру ( $F43m$ ) для КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (рис. 2а). Дифрактограмма КТ  $Ag_2S$  представляет собой систему уширенных рефлексов на фоне заметного гало, соответствующих моноклинной ( $P2_1/c$ ) кристаллической решетке  $Ag_2S$  (рис. 2а). На (рис. 2б) представлены рентгенограммы наночастиц  $Ag$  и  $Au$ . Дифракционные пики при  $38, 44, 64$  и  $77^\circ$  соответствуют плоскостям (111), (200), (220) и (311) соответственно, гранецентри-

рованной кубической кристаллической решетке. Обнаружено, что плазмонные наночастицы являются центрами адсорбции для квантовых точек. Полученные с помощью ПЭМ, изображения демонстрируют наибольшее скопление КТ вблизи  $Au$  НС и  $Ag$  НЧ (рис. 1). Таким образом установлено, что используемые подходы к синтезу смесей КТ наночастиц металлов обеспечивают совместимость компонентов при формировании гибридных структур.

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов КТ  $Ag_2S$  представляли собой широкие полосы с экситонным пиком при 810 нм (1.53) эВ (рис. 3а, черная кривая), что обусловлено квантово-размерным эффектом, поскольку ширина запрещенной зоны массивных кристаллов  $Ag_2S$  равна 1.0 эВ. Спектр люминесценции КТ  $Ag_2S$  представлял собой широкую полосу с пиком при 881 нм (рис. 3б, черная кривая).

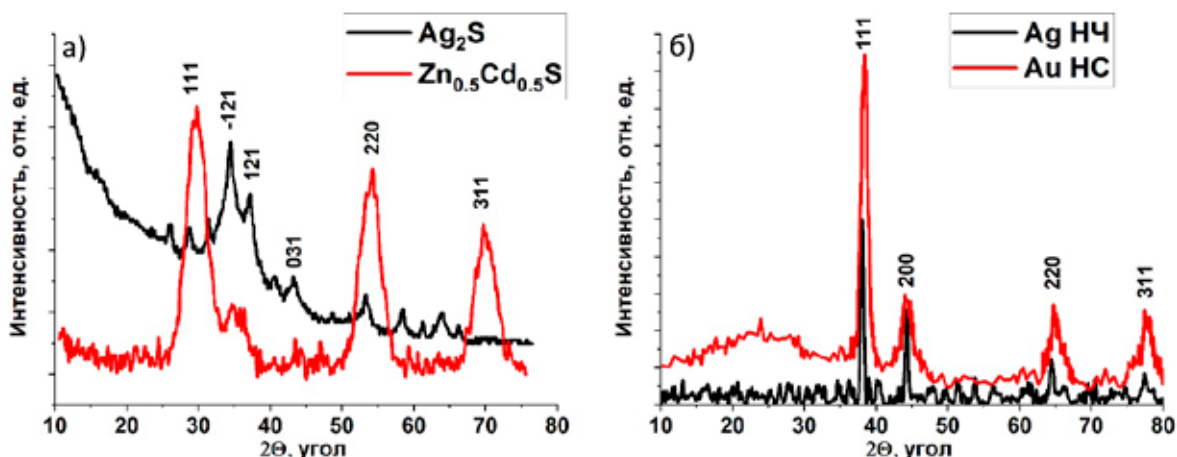


Рис. 2. Рентгеновская дифракция полученная на КТ  $Ag_2S$  и  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (а) и наночастицах серебра и золота

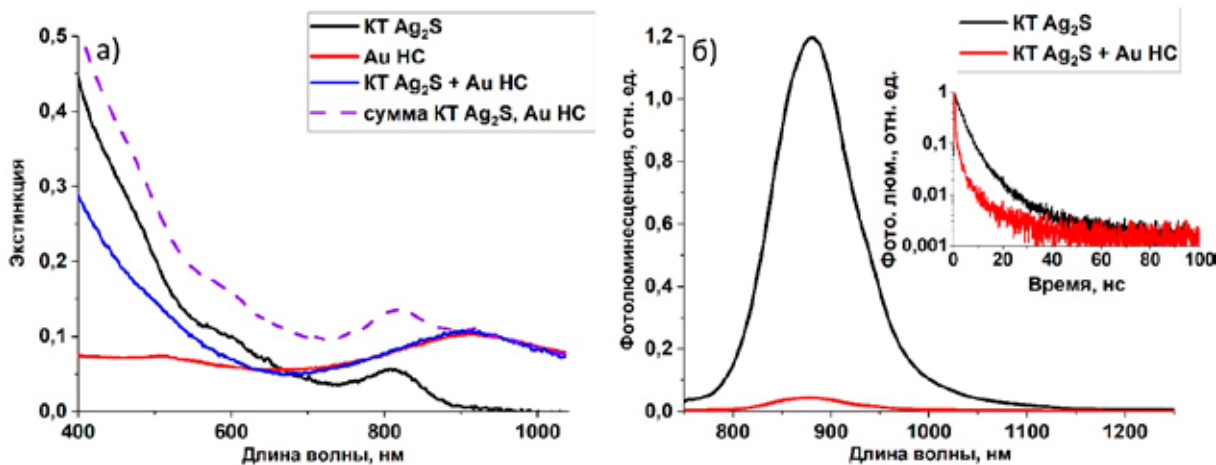


Рис. 3. Спектры экстинкции света синтезированных КТ  $Ag_2S$ ,  $Au$  НЧ и их смесей (а) и спектры люминесценции КТ  $Ag_2S$  и их смеси с  $Au$  НЧ (б). На врезке кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов

Спектр экстинкции света Au НС представляет собой две широкие полосы с пиками на 523 нм и 910 нм (рис. 3а, красная кривая). Коротковолновая полоса определяется поперечным плазмонным резонансом в Au НС, а длинноволновая продольным [14]. Таким образом, пик продольного плазмонного резонанса Au НС совпадает с полосой люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S.

Подобная настройка резонансов в экстинкции света и люминесценции наноструктур предполагает возможность обмена электронными возбуждениями между компонентами наносистемы. В спектрах экстинкции смесей КТ Ag<sub>2</sub>S и Au НС гибридная ассоциация проявилась в исчезновении особенности связанной с экситонным поглощением в КТ Ag<sub>2</sub>S, и уменьшением экстинкции двух компонентов в области 400–600 нм (рис. 3а, синяя кривая). Полученный спектр экстинкции не является суммой спектров экстинкции компонентов гибридного ассоциата (рис. 3а, фиолетовая кривая), что косвенно свидетельствует о проявлении взаимодействия в полученной смеси [15–20]. Спектр люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S в присутствии золотых наностержней демонстрирует снижение интенсивности люминесценции в 27 раз (рис. 3б, красная кривая). Стоит отметить, что данное тушение нельзя объяснить одним лишь фильтр-эффектом. Аппроксимация кинетики затухания люминесценции (рис. 3б, врезка) позволяет установить время затухания люминесценции. Чистые КТ Ag<sub>2</sub>S продемонстрировали среднее время затухания люминесценции в 5.2 нс, в то время как для смеси с золотыми наностержнями – 1.5 нс, то есть в 3.5 раза меньше. Тушение люминесценции,

сопровожаемое сокращением времени затухания люминесценции, свидетельствует о резонансном безызлучательном переносе энергии возбуждения от центров излучательной рекомбинации к плазмонным наночастицам в результате плазмон-экситонного взаимодействия. При этом отсутствуют характерные особенности проявления эффекта Перселла в КТ Ag<sub>2</sub>S в присутствии Au НС.

В спектре поглощения КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S наблюдалась особенность в поглощении, связанная с наиболее вероятным переходом на длине волны 341 нм, спектр экстинкции Ag НЧ имел пик плазмонного резонанса с максимумом при 400 нм (рис. 4а). При сопряжении данных наноструктур наблюдалось увеличение экстинкции смеси в диапазоне длин волн 380–600 нм. Спектр люминесценции КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S представлял собой широкую полосу, с максимумом при 480 нм. Значительный стоков сдвиг в 1 эВ, относительно пика экситонного поглощения говорит о рекомбинационном характере люминесценции. При сопряжении данных КТ с Ag НЧ наблюдалось тушение люминесценции в 2 раза (рис. 4б) и ускорение кинетики люминесценции с 446 нс до 348 нс. Тушение люминесценции, ускорение кинетики и изменение экстинкции полученной наноструктуры свидетельствует о резонансном безызлучательном переносе энергии возбуждения от КТ к плазмонной наночастице.

Рассмотрим нелинейно-оптические свойства исследуемых образцов. На (рис. 5а) представлены полученные Z-сканы исходных компонентов и гибридной наноструктуры на основе КТ Ag<sub>2</sub>S, Au НС. Заметно значительное увеличение нели-

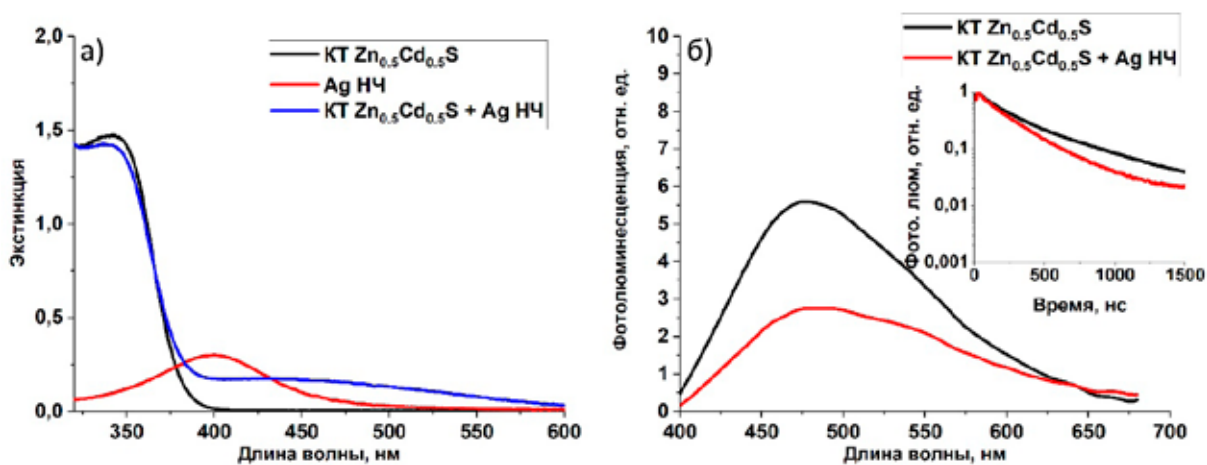
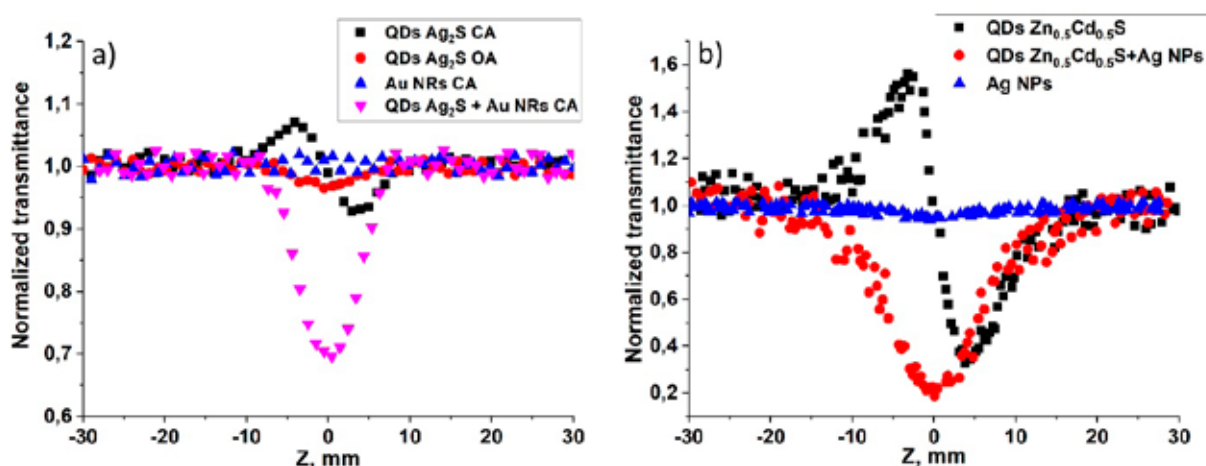


Рис. 4. Спектры экстинкции синтезированных КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag НЧ и их смесей (а) и спектры люминесценции КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag НЧ (б). На врезке кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов



**Рис. 5.** Кривые Z-сканирования исследуемых образцов КТ Ag<sub>2</sub>S, Au НС и их смеси в поле лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, длительностью 10 нс и энергией в импульсе 0,16 мДж, полученные в геометрии с открытой (ОА) и закрытой (СА) апертурой (а). Кривые Z-сканирования исследуемых образцов КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag НЧ и их смеси в поле лазерных импульсов с длиной волны 355 нм, длительностью 10 нс и энергией в импульсе 1.33 мДж, полученные в геометрии с закрытой апертурой

нейного поглощения при ассоциации КТ Ag<sub>2</sub>S, Au НС, по сравнению с исходными КТ (провал в фокальной плоскости собирающей линзы при  $z = 0$ ). Коллоидный раствор, чистых Au НС, не продемонстрировал нелинейно-оптического отклика в условиях наших экспериментов (синяя прямая линия) (рис. 5а). Z-скан КТ Ag<sub>2</sub>S, полученный в геометрии с закрытой апертурой, демонстрируют дефокусировку лазерного излучения, которая подавляется при ассоциации с наностержнями золота.

В случае зондирования лазерными импульсами с длиной волны 355 нм КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag НЧ наблюдается схожая с предыдущим результатом картина. При сопряжении КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S и Ag НЧ наблюдается значительное усиление нелинейного поглощения. Данная картина не является проявлением суммы эффектов в нелинейно-оптическом отклике, так как при исследовании наночастиц металлов полезного сигнала обнаружено не было, а квантовые точки имели значительно меньшее нелинейное поглощение (провал в фокальной плоскости в Z-скане).

Для дальнейшего рассмотрения приведенной выше картины стоит обратиться к механизмам нелинейностей в исследуемых структурах. Для квантовых точек Ag<sub>2</sub>S и Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S характерна нелинейная рефракция лазерного излучения. Дефокусировка лазерного излучения возникает за счет эффекта заполнения состояний «band filling» [21, 22]. Под воздействием лазерных импульсов на коллоидные КТ происходит перераспределение заполнения локализован-

ных состояний, что в свою очередь приведет к изменению показателя преломления коллоидного раствора, в соответствии с соотношениями Крамерса–Кронинга [13]. Механизмом нелинейного поглощения в данном случае является обратное насыщение поглощения на реальных состояниях, которыми являются ловушки (оборванные связи на поверхности КТ и структурные дефекты) и/или центры люминесценции. Это подтверждается результатами наших работ [23–25]. Для наночастиц благородных металлов характерно просветление плазмонных резонансов в поле фемтосекундных импульсов, динамическое рассеяние и фоторазрушение в поле пикосекундных и наносекундных импульсов [26]. В наших экспериментах вклад динамического рассеяния в нелинейно-оптический отклик невелик, что экспериментально подтверждалось записью сигнала на дополнительный фотодиод, расположенный под углом к оптической оси собирающей линзы при Z-сканировании. Отсутствие динамического рассеяния определяется слабой экстинкцией растворов Au NRs на длине волны зондирующего излучения и малой энергией лазерных импульсов.

Таким образом, наблюдается усиление нелинейного поглощения при сопряжении КТ и плазмонных наночастиц. Экспериментально полученные Z-сканы аппроксимировались выражением, приведенным в работе [27], позволяющим определять коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Коэффициент нелинейной рефракции КТ Ag<sub>2</sub>S равнял-

ся –  $2.5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>·Вт<sup>-1</sup>, коэффициент нелинейного поглощения –  $8 \cdot 10^{-11}$  см·Вт<sup>-1</sup>. Коэффициент нелинейного поглощения смеси КТ Ag<sub>2</sub>S и Au НС равнялся  $7 \cdot 10^{-10}$  см·Вт<sup>-1</sup>, что в 8.5 раз больше чем у чистых КТ Ag<sub>2</sub>S. В случае КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S коэффициент нелинейной рефракции равнялся –  $1 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>·Вт<sup>-1</sup>, коэффициент нелинейного поглощения  $1.4 \cdot 10^{-11}$  см·Вт<sup>-1</sup>. Сопряжение с наносферами серебра приводило к увеличению коэффициента нелинейного поглощения до  $1.3 \cdot 10^{-10}$  см·Вт<sup>-1</sup>, то есть в 9.3 раза по сравнению с чистыми КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S. Данное усиление нелинейного поглощения можно объяснить увеличением обратного насыщающегося поглощения, происходящего вследствие каскадных двухквантовых переходов на собственных и локальных состояниях коллоидных квантовых точек в присутствии плазмонных наночастиц металлов, за счет резонансного безызлучательного переноса энергии в результате плазмон-экситонного взаимодействия.

#### 4. Заключение

Методами просвечивающей электронной микроскопии, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии выполнено обоснование формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S, Ag<sub>2</sub>S и наночастиц серебра и золота сферической и цилиндрической формы, соответственно. Исследуемые образцы подбирались с учетом различной настройки оптических резонансов в поглощении, люминесценции КТ и экстинкции наночастиц металлов. Экспериментальным проявлением формирования гибридных плазмон-экситонных наноструктур, подтверждается анализом ПЭМ изображений, показывающих адсорбцию КТ на наночастицы металла, а также трансформацией спектров экстинкции света смеси КТ и НЧ. Тушение люминесценции КТ и ускорение ее кинетики также свидетельствует о взаимодействии, достаточном для резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции КТ к плазмонным наночастицам. Методом Z-сканирования в поле наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм для смесей КТ Ag<sub>2</sub>S и наночастиц золота цилиндрической формы и КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S с наночастицами серебра в поле лазерных импульсов с длиной волны 355 нм установлено увеличение коэффициента нелинейного поглощения КТ в присутствии плазмонных наночастиц ме-

таллов до 9 раз. Результаты данных исследований создают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения, а также квантовых сенсоров нового поколения.

#### Заявленный вклад авторов

Звягин А. И. – исполнение научного исследования, написание статьи, научное редактирование текста. Чевычелова Т. А. – исполнение научного исследования. Перепелица А. С. – исполнение научного исследования. Смирнов М. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Овчинников О. В. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Yi. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications. *Nanophotonics*. 2018;7(1): 145–167. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
2. Ke L., Katsnelson M. I. Electron correlation effects on exchange interactions and spin excitations in 2D van der Waals materials. *npj Computational Materials*. 2021;7(4): 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00469-2>
3. De Vera P., Abril I., Garcia-Molina R. Excitation and ionisation cross-sections in condensed-phase biomaterials by electrons down to very low energy: application to liquid water and genetic building blocks. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 5079–5095. <https://doi.org/10.1039/d0cp04951d>
4. Yadav R. K., Aneesh J., Sharma R., ... Adarsh K. V. Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response. *Physical Review Applied*. 2008;9(4): 044043(10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.044043>
5. Davoodi F., Talebi N. Plasmon-exciton interactions in nanometer-thick gold-WSe<sub>2</sub> multilayer structures: implications for photodetectors, sensors, and light-emitting devices. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4(6): 6067–6074. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00889>
6. Kholmicheva N., Royo Romero L., Cassidy J., Zamkov M. Prospects and applications of plasmon-exciton interactions in the near-field regime. *Nanophotonics*. 2019;8(4): 613–628. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0143>

7. Hu S., Ren Y., Wang Y., ... Tang Y. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019;10: 22–31. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.3>
8. Danilov V. V., Panfutova A. S., Khrebtov A. I., Ambrosini S., Videnichev D. A. Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C60, and Perylene. *Optics Letters*. 2012;37(19): 3948–3950. <https://doi.org/10.1364/OL.37.003948>
9. Zvyagin A. I., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Ganeev R. A. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles. *Materials Research Express*. 2019;6: 1150c8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4e2a>
10. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Chevychelova T. A., Zvyagin A. I., Selyukov A. S. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles. *Dyes and Pigments*. 2022;197: 109829. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109829>
11. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Seed-mediated growth for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*. 2001;13(18): 1389–1393. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::aid-adma1389>3.0.co;2-f](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::aid-adma1389>3.0.co;2-f)
12. Frank A. J., Cathcart N., Maly K. E., Kitaev V. Synthesis of silver nanoprisms with variable size and investigation of their optical properties: a first-year undergraduate experiment exploring plasmonic nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 2010;87(10): 1098–1101. <https://doi.org/10.1021/ed100166g>
13. Sheik-Bahae M., Hutchings D. C., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1991;27: 1296–1309, <https://doi.org/10.1109/3.89946>
14. Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Marago O. M, Iati M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017;29: 203002(48). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>
15. Гревцева И. Г., Chevychelova T. A., Дерепко В. Н., Овчинников О.В., Смирнов М. С., Перепельца А. С., Паршина А. С. Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек Ag<sub>2</sub>S с наночастицами серебра и золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>
16. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
17. Durach M., Rusina A., Stockman M. I., Nelson K. Toward full spatiotemporal control on the nanoscale. *Nano Letters*. 2007;7(10): 3145–3149. <https://doi.org/10.1021/nl071718g>
18. Komarala V. K., Rakovich Yu. P., Bradley A. L. Off-resonance surface plasmon enhanced spontaneous emission from CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2006;89(25): 253118. <https://doi.org/10.1063/1.2422906>
19. Gong H. M., Wang X. H., Du Y. M., Wang Q. Q. Optical nonlinear absorption and refraction of CdS and CdS-Ag core-shell quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*. 2006;125(2): 024707. <https://doi.org/10.1063/1.2212400>
20. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., ... Кондратенко Т. С. Люминесцентные свойства коллоидных смесей квантовых точек Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S с наночастицами золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>
21. Ganeev R. A., Rysanyansky A. I., Tugushev R. I., Usmanov T. Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 2003;5(4): 409–417. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/4/317>
22. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. Nonlinear properties of water-soluble Ag<sub>2</sub>S and PbS quantum dots under picosecond laser pulses. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018;186(4): 012076. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/186/4/012076>
23. Kondratenko T. S., Zvyagin A. I., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;208: 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.042>
24. Звягин А. И., Chevychelova T. A., Чирков К. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В. Нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек PbS и Ag<sub>2</sub>S, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой. *Известия РАН серия физическая*, 2022;86(10): 1429–1434. <https://doi.org/10.31857/S036767652210026X>
25. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Звягин А. И., ... Фам Х.М. Динамика наведенного поглощения и нелинейно-оптический отклик в коллоидных квантовых точках Ag<sub>2</sub>S. *Оптика и спектроскопия*. 2022;130(4): 606–612. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.04.52282.2964-21>
26. Chevychelova T. A., Zvyagin A. I., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Selyu-



kov A. S. Role of photoinduced destruction of gold nanorods in the formation of nonlinear optical response. *Optik*. 2022;250(2): 168352, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168352>

27. Liu X., Guo S., Wang H., Hou L. Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption. *Optics Communications*. 2001;197(4-6): 431–437. [https://doi.org/10.1016/s0030-4018\(01\)01406-7](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(01)01406-7)

### Информация об авторах

*Звягин Андрей Ильич*, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1914-9054>  
andzv92@yandex.ru

*Чевычелова Тамара Андреевна*, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>  
tamarachevychelova@yandex.ru

*Перепелица Алексей Сергеевич*, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1264-0107>  
a-perepelitsa@yandex.ru

*Смирнов Михаил Сергеевич*, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>  
smirnov\_m\_s@mail.ru

*Овчинников Олег Владимирович*, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>  
ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru

*Поступила в редакцию 07.12.2022; одобрена после рецензирования 21.12.2022; принята к публикации 26.12.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.*