



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>**Формирование гибридных наноструктур на основе квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и наночастиц серебра для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете**А. И. Звягин<sup>✉</sup>, Т. А. Чевычелова, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, А. Н. ЛатышевФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Целью данной работы является установление оптимальных условий формирования гибридных наноструктур на основе квантовых точек и наночастиц металлов, имеющих нелинейно-оптический отклик в ближнем ультрафиолете. Актуальность данной работы подтверждается необходимостью создания пассивных устройств управления параметрами лазерного излучения в присутствии полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и плазмонных наночастиц (НЧ). Методом Z-сканирования установлены проявления взаимодействия в нелинейно-оптическом отклике КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и сферических НЧ Ag (10 нм) в поле лазерных импульсов 10 наносекундной длительности на длине волны зондирующего излучения 355 нм. Проявления формирования гибридных наноструктур установлены методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Взаимодействие коллоидных КТ и НЧ проявляется в тушении рекомбинационной люминесценции первых с пиком на длине волны 450–480 нм. Для ансамблей коллоидных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  средним размером (2.0, 2.2, 2.4 нм) установлена нелинейная рефракция (дефокусировка) 10 нс лазерных импульсов в ближнем ультрафиолете (355 нм), коэффициент которой увеличивался с ростом КТ. Установлено, что при взаимодействии КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с НЧ Ag наблюдается подавление нелинейной рефракции на фоне двенадцатикратного усиления коэффициента нелинейного поглощения. Сделано заключение о том, что наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений нелинейно-оптического отклика является поляризующее действие плазмонных НЧ Ag.

**Ключевые слова:** нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, квантовая точка,  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , 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 выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ВГУ».

**Для цитирования:** Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Латышев А. Н. Формирование гибридных наноструктур на основе квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и наночастиц серебра для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;25(3): 431–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

**For citation:** Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N. Formation of hybrid nanostructures based on  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  quantum dots and silver nanoparticles for nonlinear optical applications in the near ultraviolet. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 431–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

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

© Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Латышев А. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Взаимодействие НЧ благородных металлов и полупроводниковых коллоидных КТ и молекул красителей может существенно влиять на оптические свойства последних [1, 2]. В последнее время в научной литературе наблюдается обширный интерес к исследованиям гибридных наноструктур, для которых характерно проявление плазмон-экситонного взаимодействия [3–9]. Такие наносистемы интересны с точки зрения управления люминесцентными, спектральными и нелинейно-оптическими свойствами компонентов за счет обмена электронными возбуждениями между КТ и НЧ, эффектов Раби, Фано, Парселла [1, 5, 6, 10–14]. Наибольшее внимание уделяется анализу проявлений плазмон-экситонного взаимодействия в спектральных и люминесцентных свойствах подобных наносистем, в то время как нелинейно-оптический отклик остается практически не изученными, несмотря на перспективу их активного использования для управления интенсивностью и фазой лазерного излучения [4, 5]. В теоретических работах предлагаются модели плазмонного усиления нелинейно-оптических процессов третьего порядка [15] и демонстрируется возможность создания наноструктур со сверхбыстрым откликом и возможностью уменьшения размеров нелинейно-оптических компонентов [16]. Помимо этого, есть данные о гибридной системе диэлектрик-металл, где наблюдается усиление оптических нелинейностей за счет сильной связи между эpsilon-околоулеевой модой в нанопленке оксида индия и олова (ИТО) и локализованным поверхностным плазмоном в нанополости [17]. В работе указывается на увеличения нелинейного показателя преломления и коэффициента нелинейного поглощения на три и два порядка больше, чем у чистого ИТО соответственно. Плазмонное взаимодействие применяется в усилении таких нелинейных процессов, как генерация второй гармоники и генерация суммарной частоты [18]. Примером этому служит экспериментальная работа [19], где авторами показана возможность усиления до 20 раз выхода сигнала генерации второй гармоники Ti:Sapphire фемтосекундного лазера на наносистеме из наночастиц золота средним размером 80 нм в присутствии квантовых точек CdS средним размером 3 нм. Соотношение КТ к НЧ составляло 200 к 1.

Помимо неорганических плазмон-экситонных наноструктур, наноматериалы на основе красителей и плазмонных наночастиц в послед-

нее время считаются перспективными кандидатами в нелинейной оптике [20]. Существует несколько методов модификации заданных линейных и нелинейных оптических свойств органических красителей [21, 22]. Один из самых простых и эффективных способов – сформировать наноструктуру с наночастицами благородных металлов. Плазмонные наночастицы обладают уникальными оптическими характеристиками, возникающими в результате локализованных поверхностных плазмонных резонансов, которые генерируют интенсивные электромагнитные поля вблизи поверхности наночастиц и могут взаимодействовать с электронными переходами в близлежащих молекулах, таких как органические красители [23, 24]. Сообщается о различных исследованиях по модификации электрических, химических и оптических свойств наноструктур на основе органических красителей и металлических наночастиц, есть работы, рассматривающие модификацию нелинейно-оптического отклика в таких наносистемах [25, 26]. Стимулом к этим исследованиям является тот факт, что наносистема приобретает множество уникальных оптических свойств по сравнению с его компонентами, поскольку наличие плазмонных наночастиц влияет на вероятности оптических переходов в органических красителях [27, 28]. Стоит отметить работу [29] где демонстрируется усиление нелинейной рефракции и нелинейного поглощения органического красителя Метилового оранжевого в присутствии наночастиц серебра и золота в поле наносекундных импульсов второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  лазера. Исследованию подобных эффектов модификации нелинейного поглощения раствора красителя Метиленового голубого в присутствии наночастиц золота, покрытых оболочкой оксида кремния, посвящена наша работа [4], где продемонстрировано усиление обратного насыщения поглощения в красителе. Стоит отметить малое количество работ, рассматривающих нелинейно-оптический отклик в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, в основном рассмотрены свойства стекол и различных нелинейных кристаллов.

Целью данной работы является установление оптимальных условий формирования гибридных наноструктур для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете. Методом Z-сканирования исследованы нелинейно-оптические свойства квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , пассивированных тиогликолевой кис-

лотой (КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ ), со средними размерами 2.0, 2.2 и 2.4 нм в смесях с наночастицами серебра (НЧ Ag) сферической геометрии (10 нм). Образцы зондировали импульсами третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (355 нм) с длительностью 10 нс. В нашей работе использовались КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , в первую очередь интересные тем, что их пик экситонного поглощения легко настраивается в рамках синтеза и находится вблизи длины волны зондирующего излучения (355 нм).

## 2. Экспериментальная часть

Исследуемые образцы КТ и НЧ созданы в рамках методик водного коллоидного синтеза. КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  синтезировали, используя в качестве прекурсоров водный раствор нитратов цинка и кадмия в соотношении 1 к 1. Далее при постоянном перемешивании добавляли в реактор водный раствор тиогликолевой кислоты (TGA), наблюдали образование комплекса  $Zn(Cd)-TGA$  (раствор мутнел, pH равнялся 2.4). Корректируя pH до 7 водным 0.1 М раствором NaOH достигали прозрачности раствора. Затем добавляли водный раствор  $Na_2S$ , являющийся источником серы. Молярные соотношения прекурсоров  $\nu(TGA):\nu(Zn(NO_3)_2(Cd(NO_3)_2)):\nu(Na_2S)$  составляли 2:1:0.5 для квантовых точек со средним размером 2.0 нм. Вариацию размера КТ достигали увеличением соотношения прекурсора серы до 0.6 и 0.7 соответственно для КТ размерами 2.2 и 2.4 нм. Удаление продуктов реакции из коллоидного раствора КТ производили центрифугированием с добавлением этанола и повторно растворяли в воде в исходном соотношении. Соотношение Zn к Cd в полученных КТ нами оценивается как 1 к 1, дать более точную оценку соотношения атомов методом рентгеновской дифракции достаточно трудоемкая задача из-за значительного уширения пиков рентгеновской дифракции от исследуемых нанокристаллов. Это показано во многих работах в том числе и нашей [5].

Серебряные наночастицы сферической геометрии (Ag НЧ) получали методом Туркевича [30]. Метод подразумевает восстановление ионов серебра  $Ag^+$  из прекурсора нитрата серебра  $AgNO_3$  цитратом натрия ( $Na_3C_6H_5O_7$ ). В процессе восстановления последовательно образуются кластеры, а затем наночастицы, которые стабилизируются молекулами цитрата натрия. В кипящий водный раствор нитрата серебра  $AgNO_3$  (1 мМ) объемом 20 мл медленно по каплям вносили 20 мл водного раствора цитрата натрия

$Na_3C_6H_5O_7$  (4 мМ) в течение 5 минут с последующим кипячением и перемешиванием в течение 30 минут. Готовый раствор имеет желтую окраску. Молярное соотношение прекурсоров в растворе  $\nu(AgNO_3):\nu(Na_3C_6H_5O_7)$  равно 1:4. Полученный коллоидный раствор наночастиц серебра очищали от продуктов реакции несколькими циклами высаживания Ag НЧ на дно пробирок при центрифугировании и промывке дистиллированной водой. При приготовлении смесей исследуемых образцов вводили раствор Ag НЧ в раствор КТ в соотношении порядка 1000 КТ к 1 НЧ.

Определение размеров исследуемых КТ и НЧ производили с помощью цифрового анализа изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых КТ, НЧ и их смесей исследовали на спектрометре USB2000+XR (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Спектры люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  записывали при возбуждении источником с длиной волны 313 нм (монохроматизированное излучение ртутной лампы). Запись кинетики затухания люминесценции КТ осуществляли при помощи модуля TimeHarp~260 (PicoQuant, Germany). Детектором одиночных фотонов являлся ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением 0.2 нс. Время жизни люминесценции определяли аппроксимацией кривых затухания люминесценции теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

Нелинейно-оптические свойства образцов исследовали методом Z-сканирования [31]. Установка и методика подробно описана в работе [5].

Зондирование исследуемых образцов осуществляли импульсным лазерным излучением третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длиной волны 355 нм, длительностью 10 нс и частотой повторения 1 Гц. Расходимость лазерного пучка обеспечивали собирающей сферической кварцевой линзой с фокусным расстоянием 300 мм. Радиус перетяжки пучка составлял ~30 мкм. Образцы коллоидных растворов в кварцевых кюветах толщиной 1 мм перемещали вдоль оптической оси z собирающей линзы с помощью линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa), от минусовых до плюсовых значений z, то есть от собирающей

линзы к детектору. Энергия зондирующих лазерных импульсов контролировалась измерителем мощности и энергии PM100USB с пироэлектрическим детектором ES111C (Thorlabs) и составляла 1.33 мДж.

### 3. Результаты и обсуждение

Цифровой анализ полученных ПЭМ изображений исходных компонентов КТ и НЧ и их смесей (рис. 1) позволяет установить размеры и морфологию наноструктур. Так, в рамках используемых подходов к синтезу происходит формирование отдельных ансамблей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  (2.0, 2.2, 2.4 нм) с дисперсией по размеру 20–30 % (рис. 1а-в). НЧ Ag сферической геометрии имели средний размер 10 нм (рис. 1г).

В спектрах оптического поглощения КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  наблюдаются особенности, связанные с наиболее вероятным экситонным переходом на длинах волн 320, 335 и 345 нм для КТ со средним размером 2.0, 2.2 и 2.4 нм (рис. 2а) соответственно. Спектр экстинкции света НЧ Ag

содержит пик плазмонного резонанса на длине волны 400 нм (рис. 2а).

Спектры поглощения ассоциатов представляют собой суммирование спектров поглощения КТ и экстинкции света НЧ (рис. 2б). Это указывает на отсутствие структурных изменений в компонентах при создании ассоциата. Спектры люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  представляли собой широкие полосы с максимумами при 450, 473, 480 нм. Значительный Stokes shift в 1.1 эВ максимума полосы свечения относительно пика экситонного поглощения говорит о рекомбинационном характере люминесценции. Рассматривается ситуация с заметной отстройкой резонансов в поглощении и люминесценции КТ и экстинкции света НЧ. Незначительное перекрытие спектров экстинкции света НЧ и люминесценции КТ будет способствовать обмену электронными возбуждениями между компонентами смесей КТ и НЧ. Тушение люминесценции КТ в 3–4 раза и ускорение кинетики затухания люминесценции до 2 раз в смесях с НЧ

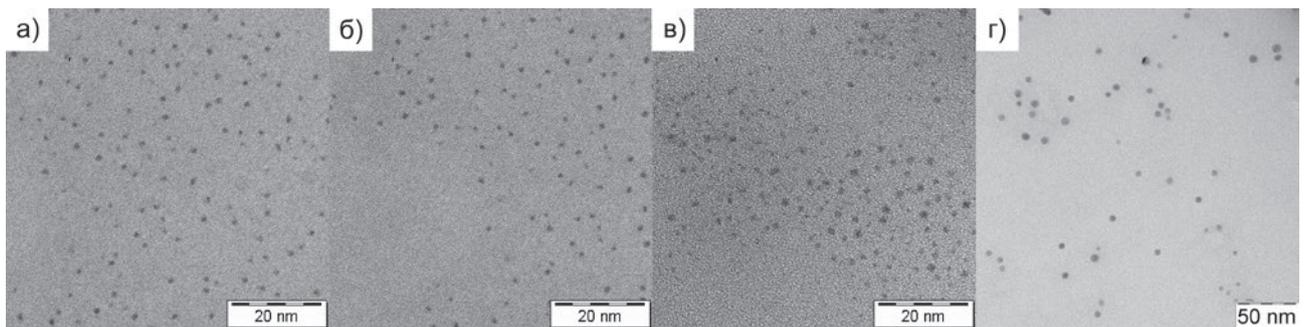


Рис. 1. ПЭМ изображения исследуемых образцов КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  средним размером 2.0 нм (а), 2.2 нм (б), 2.4 нм (в) и наночастиц серебра сферической геометрии со средним размером 10 нм (г)

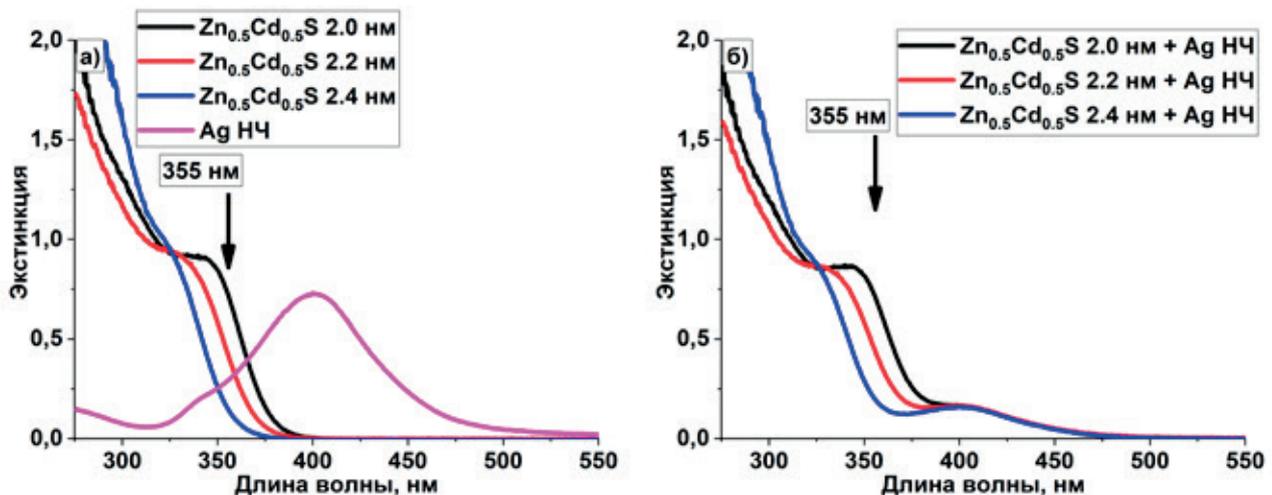


Рис. 2. Спектры экстинкции света исходных коллоидных растворов синтезированных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ , Ag НЧ (а) и их смесей в соотношении 1000 КТ к 1 НЧ(б)

свидетельствует об их взаимодействии. В имеющихся спектральных условиях вероятно возникновение двух процессов обмена электронными возбуждениями: безызлучательный переноса энергии электронного возбуждения от КТ к НЧ и фотоиндуцированный перенос заряда.

В условиях взаимодействия коллоидных КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  и НЧ Ag при электронном возбуждении одного из компонентов обнаружены изменения нелинейно-оптического отклика коллоидной смеси по сравнению с откликом отдельных компонентов смеси. Методом Z-сканирования при использовании схемы с закрытой апертурой, позволяющей регистрировать нелинейное поглощение и нелинейную рефракцию (расходимости пучка), установлено подавление нелинейной рефракции, и усиление нелинейного поглощения КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  в присутствии НЧ Ag (рис. 3б).

Примечательно, что Z-сканы КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  демонстрируют профили, характерные для дефокусировки зондирующих лазерных импульсов (рис. 3а) и очень слабого нелинейного поглощения. С увеличением среднего размера КТ наблюдали увеличение уровня нелинейной рефракции. Нелинейная рефракция в КТ реализуется за счет эффекта заполнения состояний «band filling» [32, 33], а нелинейное поглощение – за счет обратного насыщения поглощения (RSA), возникающего при переходах с участием уровней локализованных состояний, в том числе и уровней центров люминесценции.

В свою очередь, для НЧ Ag в Z-сканах наблюдали провал в фокальной плоскости, связанный с

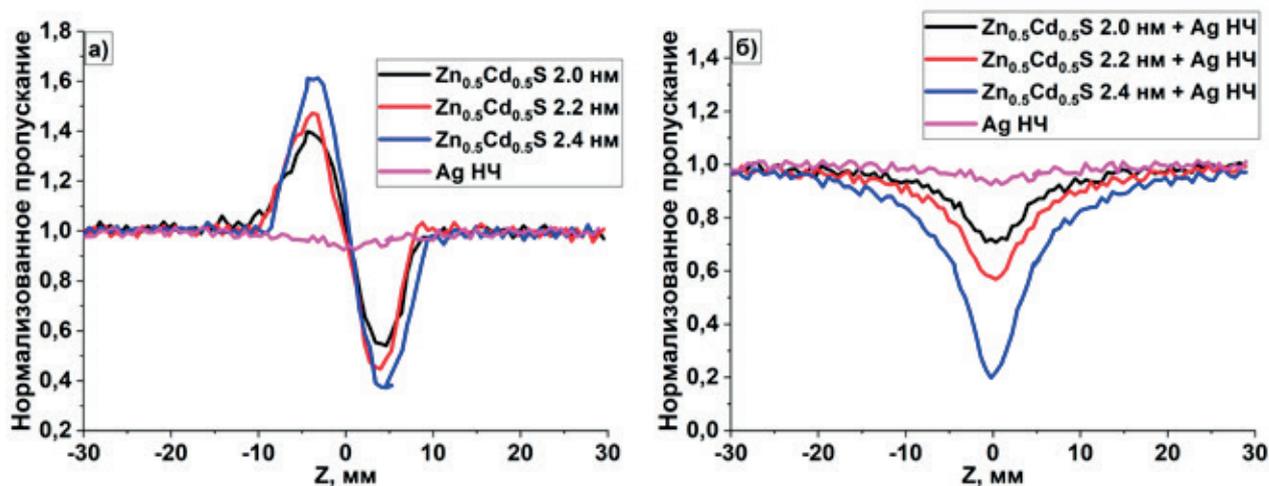
динамическим рассеянием, что подтверждалось наличием сигнала на дополнительном фотодиоде, расположенном под углом к оптической оси собирающей линзы при Z-сканировании.

Оценку коэффициентов нелинейной рефракции ( $\gamma$ ) и нелинейного поглощения ( $\beta$ ) выполняли аппроксимацией экспериментально полученных зависимостей выражением [34]:

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

где  $x = z/z_0$ ,  $z_0 = 0.5k(w_0)^2$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $w_0$  – радиус пучка в фокальной плоскости,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$  и  $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$  – параметры, описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки,  $\gamma$  – нелинейный показатель преломления,  $\beta$  – коэффициент нелинейного поглощения,  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения в перетяжке,  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$  – эффективная толщина образца,  $\alpha$  – коэффициент линейного поглощения,  $L$  – толщина образца. Для КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  разных средних размеров установлены значения коэффициента нелинейной рефракции, равные  $\gamma = -5.9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$  (2.0 нм);  $\gamma = -7.2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$  (2.2 нм),  $\gamma = -9.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$  (2.4 нм). Коэффициент нелинейного поглощения у всех образцов КТ был не выше  $1.0 \cdot 10^{-11} \text{ см} \text{ Вт}^{-1}$ .

Теоретический анализ вклада в нелинейную рефракцию тепловой дефокусировки был проанализирован по аналогии с работой [35] решением уравнения теплопроводности. Был сделан вывод о том, что в условиях наших экспериментов время реализации тепловой линзы в растворах исследуемых образцов порядка  $\approx 3.8$  мс, что зна-



**Рис. 3.** Z-сканы в геометрии с закрытой апертурой исходных компонентов гибридной наноструктуры на основе  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и наночастиц серебра (а) и их смесей (б). Z-сканы получены зондированием исследуемого коллоидного раствора лазерными импульсами длительностью 10 нс на длине волны 355 нм и энергией в импульсе 1.33 мДж

чительно превышает длительность лазерного импульса в 10 нс. Низкая частота повторения зондирующих импульсов 1 Гц, также препятствует накоплению тепла. Оценка нелинейного показателя преломления из уравнения теплопроводности указывает на величину порядка  $\sim 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$ , что на два порядка меньше полученных нами экспериментально. Таким образом, можно установить отсутствие влияния тепловой рефракции на нелинейно-оптический отклик в наших образцах.

В дополнении к полученным выше расчетам было проанализировано расстояния между пиком и впадиной в Z-скане с закрытой апертурой, оно оказалось равным порядка 0.6 см. Это расстояние по данным работы [36] позволяет определить преимущественный механизм реализации дефокусировки лазерного излучения следующим образом: для тепловой линзы характерное расстояние между пиками в Z-скане соответствует расстоянию  $\Delta Z \approx 1.2z_0$  ( $z_0$  – длина Релея, равная 0.353 см для длины зондирующего излучения 355 нм), для нелинейностей более высоких порядков соответствующее расстояние оказывается равным  $\Delta Z \approx 1.7z_0$ . Эти данные были получены при исследовании нелинейной рефракции в  $CS_2$  в поле фемтосекундных импульсов. Соответственно характерные расстояния между пиком и впадиной в случае тепловой природы дефокусировки равняются 0.42 и 0.56 см для нелинейностей более высоких порядков. В данном случае можно сделать вывод о нетепловой природе рефракции в наших экспериментах.

Установлено, что наименьший вклад в картину нелинейно-оптического отклика от динамического рассеяния дают смеси КТ и НЧ в соотношении концентраций, составляющих 1000:1. Концентрации оценивались спектроскопическим методом, используя литературные данные о коэффициентах молярной экстинкции. Наряду с исчезновением нелинейной рефракции КТ в смесях с НЧ наблюдали рост провала в Z-скане в фокальной плоскости линзы, характерного для нелинейного поглощения, которое из анализа формы зависимости энергии прошедшего через образец излучения от энергии падающего излучения было отнесено к RSA. Анализ выполнен математической обработкой Z-сканов по аналогии с [37], что позволило установить насыщающуюся зависимость коэффициента поглощения исследуемых образцов от интенсивности падающего излучения, характерную для обратного насыщения поглощения с участием реальных состояний КТ, в то время как для двухфо-

тонного поглощения характерна линейная зависимость. С увеличением размера КТ наблюдали рост уровня обратного насыщенного поглощения. Данную закономерность можно объяснить увеличением количества оборванных связей на поверхности КТ, участвующих в реализации RSA, при увеличении объема КТ. Это предположение подтверждается результатами работы [38], в которой показано значительное влияние поверхностных оборванных связей и дефектов в квантовых точках CuS со средним размером 2–4 нм и 5–11 нм на обратное насыщение поглощения. В работе исследовали нелинейно-оптический отклик в поле 100 фс лазерных импульсов на длине волны зондирующего излучения 800 нм. Коэффициент нелинейного поглощения возрастал до 26 раз с увеличением размера КТ CuS. В работе [39] приводятся экспериментальные данные о влиянии поверхностных дефектов КТ PbS на величину коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции в поле фемтосекундных лазерных импульсов на длине волны 800 нм. Показано, что при уменьшении размеров КТ PbS от 4.3 до 1.5 нм отношение поверхности КТ к объему резко возрастает, что делает влияние поверхностных ловушек еще более выраженным и приводит к дальнейшему уменьшению нелинейного отклика. Авторы отмечают, что улучшение нелинейно-оптического отклика можно достичь за счет создания КТ с меньшим количеством дефектов, что предотвратит захват заряда на ловушечные состояния и снижение силы осциллятора.

Из аппроксимации Z-сканов установлены значения коэффициента нелинейного поглощения для исследуемых смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (2.0 нм) и НЧ Ag, значение которого составило  $\beta = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$ ; для смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (2.2 нм) и Ag НЧ –  $\beta = 6.6 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$ ; для смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (2.4 нм) и Ag НЧ –  $\beta = 12.3 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$ . Таким образом, отмечено увеличение коэффициента нелинейного поглощения смесей КТ и НЧ вплоть до 12 раз по сравнению со свободными КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ .

Усиление RSA в смесях КТ и НЧ указывает на участие в формировании нелинейного поглощения локальных состояний, которые, вероятнее всего, обусловлены оборванными связями на поверхности КТ. Соответственно, оптические переходы с участием этих состояний в присутствии плазмонных НЧ могут приводить к изменению соотношения вероятностей двухступенчатых оптических переходов, определя-

ющих RSA [40]. В этом случае вероятно перераспределение заселенности локальных состояний КТ в поле лазерных импульсов, что может приводить к подавлению эффекта нелинейной рефракции, вызванной исходно эффектом заполнения состояний «band-filling» и изменением показателя преломления коллоидного раствора в соответствии с соотношением Крамерса-Кронинга [31]. Вероятности соответствующих переходов могут изменяться в условиях поляризующего действия НЧ, что сказывается на нелинейно-оптическом отклике (увеличение нелинейно-оптического поглощения) вне зависимости от настройки оптических резонансов (пик люминесценции и плазмонный пик соответственно). Вместе с тем, наблюдаемая картина в нелинейно-оптических и спектрально-люминесцентных свойствах может возникать также при фотостимулированном переносе заряда между компонентами смесей КТ и НЧ.

#### 4. Заключение

Спектрально-люминесцентными методами и методом Z-сканирования продемонстрировано управление нелинейно-оптическим откликом КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  при ассоциации с НЧ Ag сферической геометрии в поле излучения лазерных импульсов (10 нс) с длиной волны 355 нм. Установлен преимущественный механизм реализации нелинейно-оптического отклика в исследуемых образцах: нелинейное поглощение реализуется за счет обратного насыщения поглощения, самофокусировка имеет нетепловую природу и связана с эффектом заполнения состояний «band filling». Для смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$  разных средних размеров с НЧ Ag характерно подавление нелинейной рефракции и усиление нелинейного поглощения до 12 раз, что может найти практическое применение при создании пассивных ограничителей оптической мощности в ближнем ультрафиолете.

#### Заявленный вклад авторов

Звягин А. И. – исполнение научного исследования, написание статьи, научное редактирование текста. Чевычелова Т. А. – исполнение научного исследования. Смирнов М. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Овчинников О. В. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Латышев А. Н. – 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. 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>
3. 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>
4. 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>
5. 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>
6. 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/acsnm.1c00889>
7. Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н., ... 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>
8. 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+>
9. 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>
10. 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>
11. 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>
12. Yadav R. K., Aneesh J., Sharma R., ... Adarsh K. V. Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response. *Physical Revied Applied*. 2008;9(4): 044043(10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.044043>
13. 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>
14. 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>
15. Khurgin J. B., Sun G. Plasmonic enhancement of the third order nonlinear optical phenomena: Figures of merit. *Optics Express*. 2013;21: 27460. <https://doi.org/10.1364/oe.21.027460>
16. Kauran M., Zayats A. V. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*. 2012;6: 737–748. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.244>
17. Zhang F., Xiao X., Lu Y-P., Dong J., Chen Y. Broadband enhancement of optical nonlinearity in a Pplasmonic nanocavity coupled with an epsilon-near-zero film. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023;127: 3726–3732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07796>
18. Wang J., Gao M., He Y., Yang Z. Ultrasensitive and ultrafast nonlinear optical characterization of surface plasmons. *APL Materials*. 2022;10: 030701. <https://doi.org/10.1063/5.0083239>
19. Cox J. D., Singh M. R., Von Bilderling C., Bra-gas A. V. A nonlinear switching mechanism in quantum dot and metallic nanoparticle hybrid systems. *Advanced Optical Materials*. 2013;1: 460–467. <https://doi.org/10.1002/adom.201300105>
20. Milanchian K., Tajalli H., Gilani A. G., Zakerhamidi M. S. Nonlinear optical properties of two oxazine dyes in aqueous solution and polyacrylamide hydrogel using single beam Z-scan. *Optical Materials*. 2009;32: 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.05.011>
21. Delaire J. A., Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chemical Reviews*. 2000;100: 1817–1846. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
22. Albert I. D. L., Marks T. J., Ratner M. A. Rational design of molecules with large hyperpolarizabilities. Electric field, solvent polarity, and bond length alternation effects on merocyanine dye linear and nonlinear optical properties. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100: 9714–9725. <https://doi.org/10.1021/jp960860v>
23. Parida M. R., Vijayan C., Rout C. S., Sandeep C. S. S., Philip R. Enhanced optical nonlinearity in  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nanobelts on decoration with Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2012;100: 121119. <https://doi.org/10.1063/1.3696301>
24. Sreekumar G., Fröbel P., Sreeja S., ... Mukharjee C. Nonlinear absorption and photoluminescence emission in nanocomposite films of Fuch sine Basic dye-polymer system. *Chemical Physics Letters*. 2011;506: 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.048>
25. Sengupta D., Das P., Mondal B. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2016;60: 356–376. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.104>
26. Mathew S., Yella A., Gao P., ... Grätzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*. 2014;6: 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
27. Tam F., Goodrich G. P., Johnson B. R., Halas N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Letters*. 2007;7: 496–501. <https://doi.org/10.1021/nl062901x>
28. Edappadikkunnummal S., Nherakkayil S. N., Kuttippurath V., Chalil D. M., Desai N., Keloth C. Surface plasmon assisted enhancement in the nonlinear optical properties of phenothiazine by gold nanoparticle. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121: 26976–26986. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06528>
29. Francis J., Purayil N. P., Edappadikkunnummal S., Chandrasekharan K., Sangeeth C. S. S. Impact of photoinduced energy transfer and LSPR of Au and Ag nanoparticles on nonlinear optical response of methyl orange. *Journal of Molecular Liquids*. 2023;390: 123048. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123048>
30. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*. 1951;11: 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>

31. 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>

32. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. Nonlinear properties of water-soluble  $Ag_2S$  and  $PbS$  quantum dots under picosecond laser pulses. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018;186: 012076. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/186/4/012076>

33. Yan D., Shi T., Zang Z., Zhao S., Du J., Leng Y. Stable and low-threshold whispering-gallery-mode lasing from modified  $CsPbBr_3$  perovskite quantum dots@ $SiO_2$  sphere. *Chemical Engineering Journal*. 2020;401: 126066. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126066>

34. 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)

35. Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Grevtseva I. G., ... Ganeev R. A. Nonlinear refraction in colloidal silver sulfide quantum dots. *Journal of Russian Laser Research*. 2020;41: 670–80. <https://doi.org/10.1007/s10946-020-09923-4>

36. Falconieri M, Salvetti G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to  $CS_2$ . *Applied Physics B*. 1999;69: 133. <https://doi.org/10.1007/s003400050785>

37. Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Chirkov K. S., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. Size dependence of nonlinear optical properties of  $PbS$  QDs, passivated with thioglycolic acid. *Optik*. 2023;272, 170276. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170276>

38. Mary K. A. A., Unnikrishnan N. V., Philip R. Role of surface states and defects in the ultrafast nonlinear optical properties of  $CuS$  quantum dots. *APL Materials*. 2014;2: 076104. <https://doi.org/10.1063/1.4886276>

39. Skurlov I. D., Ponomareva E. A., Ismagilov A. O., ... Litvin A. P. Size dependence of the resonant third-order nonlinear refraction of colloidal  $PbS$  quantum dots. *Photonics*. 2020;7: 39. <https://doi.org/10.3390/photonics7020039>

40. Русинов А. П., Кучеренко М. Г. Нелинейное поглощение растворов метиленового голубого в присутствии плазмонных наночастиц с различным поверхностным зарядом. *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(9): 1492–1499. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.09.49880.92-20>

### 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*, преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

*Смирнов Михаил Сергеевич*, д. ф.-м. н., доцент, профессор 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

*Латышев Анатолий Николаевич*, д. ф.-м. н., профессор, профессор-консультант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>  
opt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023; одобрена после рецензирования 12.12.2023; принята к публикации 25.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.