

На правах рукописи



**Звягин Андрей Ильич**

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ  
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И  
МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

**Воронеж – 2020**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный  
руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Овчинников Олег Владимирович**

Официальные  
оппоненты: **Наумов Андрей Витальевич**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор РАН, ФГБУН «Институт спектроскопии  
Российской академии наук», Отдел спектроскопии  
конденсированных сред, заведующий

**Минаков Дмитрий Анатольевич**  
кандидат физико-математических наук, доцент, ВУНЦ  
ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора  
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», кафедра физики и  
химии, доцент

Ведущая  
организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится **«17» декабря 2020 г.** в **15 ч. 10 мин.** на заседании  
диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном  
университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Воронежского государственного  
университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3310>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.038.06



Голощапов Дмитрий Леонидович

## АКТУАЛЬНОСТЬ

В последние годы растет интерес к оптическим свойствам гибридных ассоциатов, построенных на основе органо-неорганических наноструктур, одним из компонентов которых выступают полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) [1-5]. Сопряжение полупроводниковых КТ с органическими молекулами красителей открывает перспективы для создания материалов с новыми свойствами, обусловленными взаимодействием компонентов и не характерными для каждого из них в отдельности. Такие новые “гибридные” свойства найдены и подробно исследованы в спектрах и кинетике затухания люминесценции красителей и КТ, что важно для развития люминесцентной сенсорики [1-5]. Они связаны преимущественно с процессами резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и/или носителей заряда.

Гибридная ассоциация КТ и молекул красителей может существенно сказываться на формировании новых, не характерных для компонентов нелинейно-оптических свойств, особенно имеющих “накопительный” характер. Например, фотостимулированный перенос заряда от молекул красителя в полупроводниковые КТ должен влиять на уровень нелинейной рефракции последних.

К началу выполнения данной работы в литературе отсутствовали систематические исследования, посвященные поиску условий проявления новых нелинейно-оптических свойств КТ и органических красителей при их гибридной ассоциации. Были известны лишь отдельные работы, посвященные поиску гибридных нелинейно-оптических свойств в ассоциатах красителей с наночастицами серебра и золота [5]. Для ассоциатов на основе КТ круг исследований крайне мал [6].

Одной из причин такой ситуации является отсутствие однозначных представлений о механизмах оптических нелинейностей разных типов, характерных для полупроводниковых КТ. Вместе с тем круг объектов, для которых известно возникновение низкопороговых оптических нелинейностей и ограничение мощности достаточно широк и включает в себя КТ из CdS, PbS, ZnSe, Ag<sub>2</sub>S, CdSe, CuS, AgCl(I) и др.

Для органических молекул красителей, выступающих компонентами гибридных ассоциатов, проблема возникновения оптических нелинейностей рассмотрена наиболее подробно для отдельных классов, прежде всего, для полиметиновых и ксантеновых (родамин 6G и родамин В) красителей. В большей степени проанализированы спектры наведенного поглощения для широкого круга красителей, которые могут быть источником информации об особенностях нелинейного поглощения. Таким образом, вышесказанное свидетельствует об **актуальности** исследования фотофизических процессов, определяющих нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов, а также их компонентов. Это направление исследований важно для построения сред с заданным нелинейно-оптическим откликом, обеспечивающим дополнительные возможности для защиты от лазерного излучения глаз и полупроводниковых устройств. Подобного рода нелинейно-оптические среды могут быть использованы для выравнивания интенсивностей световых потоков в волоконной и интегральной оптике, лазерной технике, для создания устройств пассивной синхронизации мод и т.п. Выяснение детальных механизмов формирования оптических нелинейностей в гибридных ассоциатах позволит качественно расширить понимание процессов

взаимодействия их компонентов, в том числе в условиях лазерного возбуждения. Это приведет, в конечном счете, к созданию нового поколения ограничителей оптической мощности, превосходящих по своим параметрам отдельные компоненты.

Данная работа имеет своей **целью** установление закономерностей формирования нелинейно-оптического отклика в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия с молекулами органических красителей тиазинового и ксантенового ряда под действием 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Разработка методики формирования коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, обладающих нелинейной рефракцией и нелинейным поглощением импульсов (10 нс) второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера (532 нм).
2. Анализ условий применения метода Z – сканирования для исследования нелинейной рефракции и поглощения в коллоидных растворах КТ и их ассоциатов с органическими красителями.
3. Исследование механизмов нелинейно-оптического отклика для коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, CdS и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S.
4. Установление условий проявления гибридных нелинейно-оптических свойств ассоциатов КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка с молекулами красителей.
5. Анализ механизмов возникновения нелинейно-оптических свойств в гибридных ассоциатах КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка с молекулами красителей.

**Объектами исследования** служили коллоидные КТ сульфидов металлов размерами 1.7 - 3.5 нм, в частности, КТ Ag<sub>2</sub>S, диспергированные в желатине (КТ Ag<sub>2</sub>S/Gel), а также КТ Ag<sub>2</sub>S, пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA); пассивированные L-Цистеином (КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cis); КТ CdS и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S, пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ CdS/TGA и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/TGA). Для построения гибридных ассоциатов использовали молекулы органических красителей различных классов: Тионин (ТН), Азур А (AzA), Метиленовый Голубой (МВ) и Эритрозин (Ery). Коллоидные КТ подбирались, исходя из известных в литературе спектральных характеристик и близости наблюдаемых у них резонансов в оптическом поглощении и люминесценции к аналогичным резонансам в красителях и длине волны зондирующих импульсов второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера. Выбор молекул органических красителей основывался на данных об энергетической структуре и взаимном расположении электронных состояний КТ и красителей.

#### **Научная новизна работы**

1. Для молекул красителей Метиленового Голубого впервые обнаружено обратное насыщенное поглощение, а для Тионина и Эритрозина - насыщение поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера (532 нм), и установлена негативная роль димеризации красителей в формировании этих нелинейностей.
2. Впервые выполнено исследование механизмов нелинейного поглощения и рефракции в коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, а также показано отсутствие вклада в нелинейный показатель преломления тепловых эффектов при воздействии 10 нс импульсов с частотой повторения 1 Гц и энергией импульсов 0.06-0.22 мДж.

3. Впервые обнаружена нелинейная рефракция лазерных импульсов при гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (2 - 3 нм), диспергированных в желатине, с молекулами Метиленового Голубого и Тионина.
4. Гибридная ассоциация Эритрозина с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в желатине, приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции последних в два раза.
5. Впервые установлено фотообесцвечивание молекул Азура А и Метиленового Голубого при их гибридной ассоциации с КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ , пассивированными TGA, в поле 10 нс лазерных импульсов (532 нм).
6. Гибридная ассоциация растворов Метиленового Голубого и Азура А с КТ  $\text{CdS}$ , пассивированными TGA, усиливает нелинейное поглощение молекул красителей при формировании Н-агрегатов красителей вблизи КТ.

#### **Практическая ценность работы**

Результаты фундаментальных исследований нелинейно-оптических свойств исследуемых гибридных ассоциатов и их исходных компонентов открывают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения наносекундной длительности, в частности пассивных ограничителей мощности оптического излучения и систем защиты глаз человека, а также приборов и устройств от мощного лазерного излучения. Разработанные приемы управления нелинейно-оптическим откликом в наноструктурах могут быть использованы при выравнивании интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т. п.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. В гибридных ассоциатах коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в желатине, и молекул Метиленового Голубого фокусировка лазерного излучения, возникающая вследствие нелинейной рефракции в квантовых точках, вызвана эффектом заполнения состояний при фотопереносе заряда между компонентами ассоциатов.
2. Гибридная ассоциация КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в желатине, с молекулами Тионина приводит к усилению дефокусировки излучения за счет изменения заполнения состояний в квантовых точках при резонансном переносе энергии возбуждения от молекул красителя.
3. Насыщение поглощения гибридных ассоциатов молекул Азур А с КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ , пассивированных TGA, вызвано фотообесцвечиванием красителя в поле лазерного излучения, возникающим в результате фотопереноса носителей заряда между компонентами.
4. Гибридная ассоциация коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , диспергированных в желатине, с молекулами Эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке и обусловлена взаимодействием компонентов ассоциатов и фотопереносом носителей заряда.

#### **Степень надежности и достоверности результатов диссертации**

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей нелинейно-оптического отклика в ансамблях коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия, а также их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей современным методом Z-сканирования с привлечением результатов структурных и спектральных исследований, как компонентов, так и самих гибридных ассоциатов. Надежность

научных результатов подтверждается также систематической воспроизводимостью исследуемых нелинейно-оптических свойств исследуемых объектов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных WoS и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

### **Личный вклад автора**

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ на 2014-2016 г (проект №1230), Госзадание Минобрнауки РФ на 2017 - 2019 (проект №3.6672.2017/8.9), а также поддержана грантами РФФИ №18-32-00493 мол\_а, РНФ №17-72-10225, и грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ-2613.2020.2). Определение задач исследования и постановка экспериментов осуществлялись под руководством зав. кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова О.В. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XXIX Симпозиум "Современная химическая физика" (г. Туапсе, Россия, 2017; Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, Беларусь, 2018); X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018); XXIV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2018); XXV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2019); VIII Международная конференция по Фотонике и информационной оптике (Москва, Россия 2019).

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 научных работах, в том числе в 6 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 6 индексируются базами данных WoS и Scopus. В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка, 3 таблицы. Список литературы содержит 186 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** выполнено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели, задачи и объекты исследования, указаны положения,

выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о публикациях и апробации работы.

**В первой главе** проанализированы современные литературные данные, свидетельствующие об актуальности исследования механизмов фотофизических процессов, определяющих нелинейно-оптические свойства в коллоидных полупроводниковых КТ и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей. Анализ литературы свидетельствует о том, что к настоящему времени не сложились универсальные механизмы формирования нелинейно-оптических свойств в коллоидных полупроводниковых КТ. Отсутствует достаточный объем экспериментальных данных, позволяющих выделить основные условия и механизмы возникновения оптических нелинейностей при создании гибридных органо-неорганических наноструктур. При исследовании нелинейно-оптических свойств гибридных наноструктур не рассмотрен случай ассоциатов полупроводниковых квантовых точек и органических молекул красителей.

**Во второй главе** представлено описание методики Z-сканирования [7]. Метод Z-сканирования состоит в измерении коэффициента пропускания исследуемого образца при его перемещении относительно фокальной плоскости собирающей линзы, вдоль оптической. Таким образом, образец подвергается воздействию гауссова пучка в условиях различной степени его фокусировки. В результате измеряют зависимость нормализованного пропускания  $T(z)$ , представляющую собой отношение коэффициента пропускания образца в каждой точке сканирования с координатой  $z$  к линейному пропусканию, измеренному вдали от фокальной плоскости  $T(z \rightarrow \infty)$ , то есть в отсутствие нелинейно-оптического отклика:

$$T_{\text{норм}}(z) = \frac{T(z)}{T(z \rightarrow \infty)} \quad (1)$$

Такой подход позволяет найти механизмы оптических нелинейностей и вычислить нелинейно-оптические константы данного материала [7].

В первом параграфе второй главы приведены основные соотношения, используемые для определения нелинейно-оптических параметров, таких как коэффициент нелинейной рефракции  $\gamma$  и коэффициент нелинейной абсорбции  $\beta$ , интенсивность насыщения поглощения  $I_{\text{sat}}$  путем аппроксимации кривых Z-сканов.

Во втором параграфе второй главы приведено описание автоматизированного комплекса Z-сканирования, построенного на базе YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) и линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) (TS) (рис.1). Исследования выполняли с использованием второй гармоники (532 нм) при длительности импульсов 10 нс, частоте их повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой (FL) с фокусным расстоянием  $f = 310$  мм. Диаметр перетяжки пучка в фокальной плоскости равнялся 70 мкм. Лазерные импульсы регистрировали фотодиодами ФД-24к (PD1 и PD2), сигнал с которых поступал на осциллограф GW Instek GDS-73254. Использовали два варианта установки: с закрытой диафрагмой (CA) и с открытой диафрагмой (OA). В первом случае имели возможность наблюдать нелинейное преломление образцов (S) толщиной, меньшей, чем дифракционная длина сфокусированного луча (тонкая среда). Таким образом, предфокальный максимум пропускания (пик) с последующим после прохождения фокальной плоскости минимумом пропускания (долина) демонстрируют в Z-скане отрицательную рефракцию. В случае

положительной динамической линзы картина Z-сканирования имеет противоположную конфигурацию пика и долины. То есть знак нелинейного индекса сразу виден из формы Z-скана. В случае использования установки с ОА наблюдается нелинейное поглощение. В этой же геометрии, используя дополнительный фотодиод (PD3), устанавливали вклад в наблюдаемую картину Z-сканирования процессов рассеяния лазерного излучения.

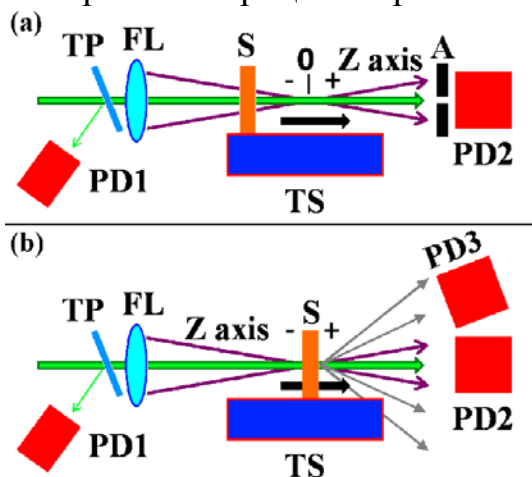


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки Z – сканирования (а) – для наблюдения рефракционных нелинейностей в геометрии с ограничивающей диафрагмой и (б) – в схеме с без ограничивающей диафрагмы и возможностью контроля вклада от динамического рассеяния (фотодетектор PD3 расположен под углом к оптической оси основной схемы)

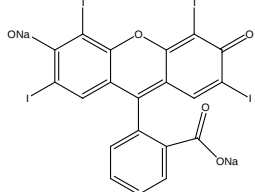
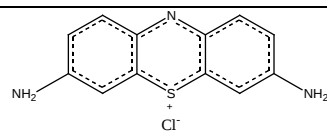
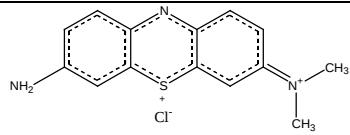
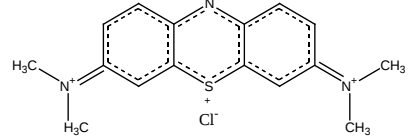
состояние интерфейсов нанокристаллов, что наиболее ярко проявлялось в люминесцентных свойствах, а затем и нелинейно-оптических. Так, в первом и втором варианте синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип I) и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип II) основным источником серы была только TGA, также осуществляющая функции лиганда. Второй вариант синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип II) аналогичен предыдущему за исключением увеличения pH раствора прекурсора от 10 до 11. Последующие варианты синтеза предполагали использование дополнительного источника серы  $\text{Na}_2\text{S}$ , помимо TGA (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип III)), а также подвергались термообработке при  $60^\circ\text{C}$  в течении 30 минут ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип IV)) и 180 минут (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип V)). Кроме того, в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип IV) дополнительно вносили 1% раствор фотографической желатины (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип VI)). Дополнительно использовали образцы, в которых L-Цистеин служил пассиватором и источником  $\text{S}^{2-}$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cis}$ ).

Контроль и аттестацию синтезированных образцов осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия). Гибридные ассоциаты КТ и красителей Ery, MB, TH, AzA, структурные формулы и спектральные свойства которых приведены в табл. 1, получали введением их водных и водно-этанольных растворов в коллоидные растворы КТ. Соотношение концентраций компонентов ассоциатов  $[\text{nKp}]:[\text{nKT}]$  меняли в пределах от 1:1 до 2:1.

Во следующем параграфе представлены методики синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  и гибридных ассоциатов с молекулами красителей Ery, MB, TH, AzA, а далее представлено описание используемых в работе спектральных методов УФ и видимой абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, время-разрешенной люминесценции и используемой аппаратуры.

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  средним размером 1.5-3.5 нм синтезировали в рамках водного синтеза с использованием тиогликолевой кислоты (TGA) или L-цистеина (L-cis) в качестве органических лигандов, играющих роль пассиваторов интерфейсов, и/или инертной фотографической желатины (Gel) в качестве полимерной матрицы. КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  синтезировали несколькими способами, каждый из которых обеспечивал различное

Таблица 1– Структурные формулы и абсорбционные свойства исследуемых молекул

| Название красителя  | Структурная формула                                                               | Максимум поглощения, нм                                     |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Эритрозин           |  | 515-530 (М-мономер)                                         |
| Тионин              |  | 596-605 нм (М-мономер)<br>570 нм (D - димер)                |
| Азур А              |  | 627-633 нм (М-мономер)<br>580 нм (D- димер)                 |
| Метиленовый голубой |  | 650-660 нм (М-мономер)<br>605-590 нм (D-димер и Н-агрегаты) |

**В третьей главе** представлены результаты исследования нелинейно-оптических свойств растворов красителей Егу, МВ, ТН, АзА используемых при создании гибридных ассоциатов.

В первом параграфе рассмотрены особенности насыщения поглощения (SA) в водных растворах Егу в поле наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм (рис. 2). Для определения интенсивности насыщения поглощения  $I_{sat}$  из экспериментального Z-скана использовали выражение [8]:

$$T_{SA}(z) = 1 + \frac{I_0}{I_{sat} (1 + x^2)}, \quad (2)$$

где  $x = z/z_0$ ,  $z_0 = 0.5k\gamma_0^2$  - рэлеевская длина перетяжки,  $k=2\pi/\lambda$  - волновое число,  $\gamma_0$  - радиус пучка на полувывсоте распределения интенсивности в фокальной плоскости,  $\lambda$  - длина волны зондирующего излучения,  $I_0$  - интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости,  $I_{sat}$  - интенсивность насыщения для данного процесса. Интенсивность насыщения составила  $I_{sat} = 2.2 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

Далее рассмотрены особенности нелинейного поглощения лазерных импульсов молекулами тиазиновых красителей МВ, ТН, АзА. Для водных и водно-этанольных растворов МВ, в спектре поглощения которых фиксируются преимущественно мономеры, регистрировали широкий симметричный провал в кривой Z-сканирования. Для аналогичных растворов ТН наблюдали узкий симметричный провал на фоне просветления образца вблизи фокуса линзы, а для раствора АзА – симметричный Z-скан, с провалом при приближении к фокусу линзы. Для водного раствора АзА кривые Z-сканирования демонстрировали на фоне просветления образца вблизи фокуса линзы также имели резкий симметричный провал. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения от интенсивности зондирующего излучения, построенные из данных, полученных с использованием Z-сканов, представлены на рис. 3.

Обнаружено, что под действием наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм мономеры ТН участвуют в процессах насыщения поглощения ( $I_{sat} =$

$2.2 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) и двухфотонного поглощения (ТРА) ( $\beta_{\text{TH}} = 5.7 \times 10^{-9}$  см Вт<sup>-1</sup>). Аппроксимацию Z-сканов для образцов, обладающих ТРА, выполняли с помощью выражения [7]:  $T_{\text{TPA}}(z) = (q^{-1} \ln(1 + q))$ , где  $q = \beta I_0 L_{\text{eff}} / [1 + z^2/z_0^2]$ ,  $I_0$  - интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  - эффективная длина образца,  $\alpha_0$  - линейный коэффициент поглощения, и  $L$  - толщина образца.

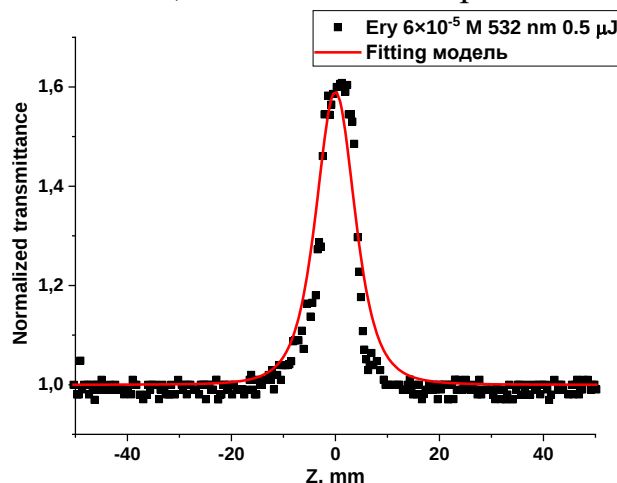


Рисунок 2 – Z – скан водного раствора Ery с концентрацией  $6 \times 10^{-5}$  М, энергия зондирующих лазерных импульсов 0.5 мкДж

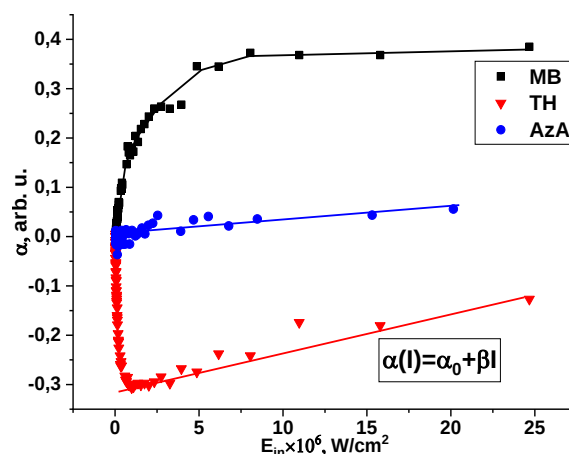


Рисунок 3 – Зависимость показателя поглощения растворов тиазиновых красителей от интенсивности зондирующего излучения

Для мономеров AzA установлено преимущественно двухфотонное поглощение ( $\beta_{\text{AzA}} = 3.5 \times 10^{-9}$  см Вт<sup>-1</sup>) на фоне незначительного обратного насыщенного поглощения. Зависимость, приведенная на рис. 3 для мономеров MB, отнесена преимущественно к обратному насыщенному поглощению (RSA). Характерной обнаруженной особенностью было ослабление нелинейно-оптического отклика при димеризации красителей TH, AzA и MB.

**В четвертой главе** представлен анализ нелинейно-оптических свойств КТ Ag<sub>2</sub>S, CdS и Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S. Основное внимание уделено рассмотрению нелинейно-оптических свойств КТ Ag<sub>2</sub>S, для которых методом Z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой (СА) обнаружена нелинейная рефракция, а в геометрии с открытой апертурой (ОА) – нелинейное поглощение. В случае геометрии с ОА, как правило, наблюдали симметричный провал в нормализованном пропускании.

Зависимости показателя поглощения растворов КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA от интенсивности зондирующего излучения, построенные из экспериментальных кривых Z-сканирования, показали его резкое возрастание на начальном этапе. Вид кривых, приведенных на рис. 4, соответствует случаю RSA с участием реальных уровней.

Эффективность возникновения RSA оказалась согласована со значением времени жизни возбужденного люминесцентного состояния КТ Ag<sub>2</sub>S и условием для резонанса энергий фотонов зондирующих импульсов и ионизации уровней центров люминесценции. В частности, RSA наблюдали наиболее эффективно для КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA (тип II), обладающих рекомбинационной люминесценцией вблизи 660 нм при значении ширины эффективной запрещенной зоны 2.95 эВ, и наибольшем времени жизни люминесценции из исследованных образцов КТ Ag<sub>2</sub>S. В случае образцов КТ Ag<sub>2</sub>S, обладающих с люминесценцией при 880 нм и 1205 нм, эффект RSA уменьшался, что вызвано значительным нарушением условий

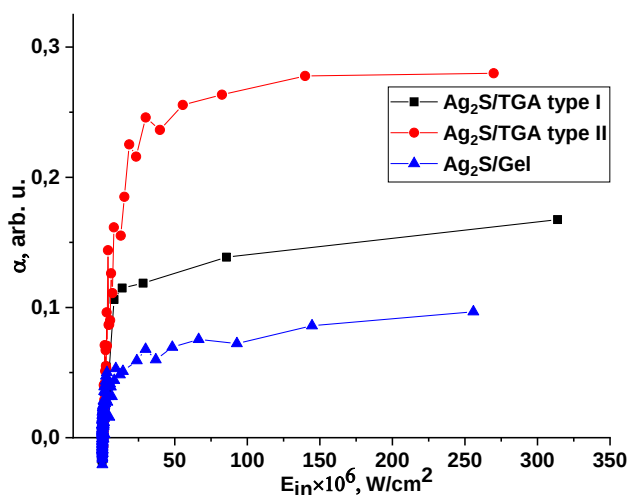


Рисунок 4 – Зависимость показателя поглощения растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от интенсивности зондирующего излучения

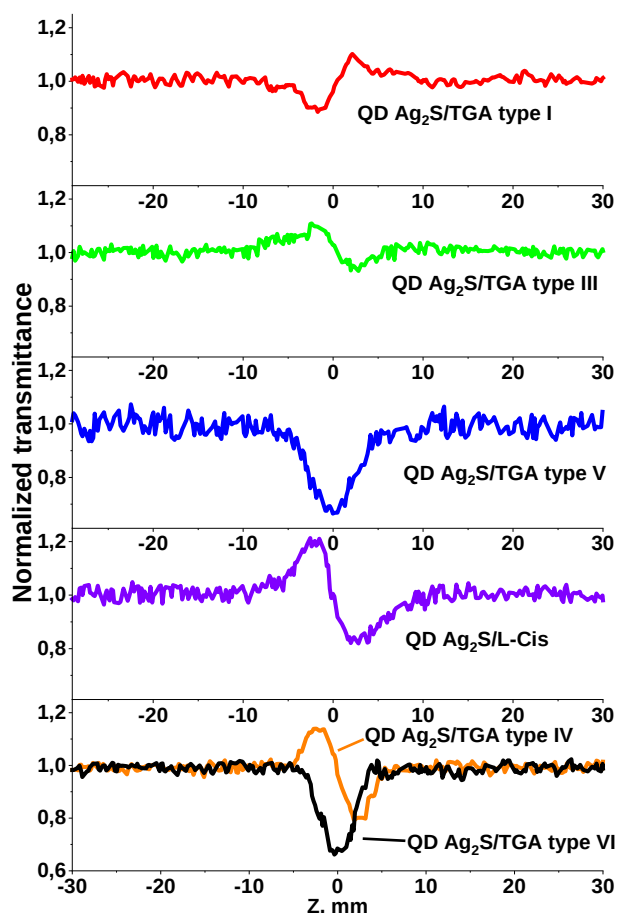


Рисунок 5 – Z-сканы, записанные в схеме с СА для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированные в различных условиях при значении энергии зондирующего импульса 0.06 мДж

резонанса для двухквантовых переходов с участием уровней центров люминесценции. В пользу участия центров люминесценции в формировании RSA говорят также данные, полученные для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип I), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм). В этом случае отсутствует рекомбинационная люминесценция и RSA.

Обнаружено, что состояние интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  влияет на знак и величину нелинейной рефракции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также на характер люминесценции (экситонная и рекомбинационная) и структуру локализованных состояний (рис. 5). Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (тип I), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм), имеет место фокусировка излучения, для остальных образцов – дефокусировка.

Существенное изменение состояния интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (тип IV, V, VI) может, как усиливать эффект дефокусировки (замена пассиватора КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с TGA на L-cis), так и ослаблять его (добавление желатины в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) (рис. 5). Для образцов с наибольшим временем жизни рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  максимально выражен эффект дефокусировки, что косвенно указывает на проявление эффекта «band filling», связанного с фотовозбуждением носителей заряда и заполнением/фотоионизацией локализованных состояний, включая уровни центров рекомбинационной люминесценции. Кроме того, показано, что величина коэффициента

тепловой рефракции в образцах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое значение коэффициента нелинейной рефракции. Таким образом, представленные экспериментальные факты указывают, что нелинейная рефракция имеет нетепловой характер и может быть вызвана поглощением свободными носителями

заряда, а также эффектом «band filling» [9] в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с участием примесных локализованных состояний.

Для КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  показано отсутствие нелинейной рефракции и абсорбции в условиях проводимых экспериментов.

**В пятой главе** рассматриваются проявления оптических нелинейностей в гибридных ассоциатах, построенных на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  и молекул красителей Ery, TH, AzA и MB, нелинейно-оптические свойства которых рассмотрены в третьей и четвертой главах.

В первом параграфе пятой главы показано, что для гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$  Z-скан, записанный в геометрии с СА при энергии зондирующих импульсов 0.06 мДж, представляет собой несимметричную относительно фокальной плоскости кривую, соответствующую отрицательной нелинейной рефракции (рис. 6). Дефокусировка для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , сравнимая по величине с дефокусировкой для гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ , наблюдается лишь при энергии зондирующих импульсов 0.16 мДж. Таким образом, отмечено увеличение значения коэффициента нелинейной рефракции в два раза в случае гибридных ассоциатов. Анализ взаимного расположения уровней НОМО – LUMO красителя Ery и состояний размерного квантования КТ, а также данных о тушении люминесценции компонентов ассоциатов без заметного изменения времени жизни красителя в возбужденном состоянии свидетельствует о том, что нелинейная рефракция в гибридных ассоциатах вызвана взаимодействием компонентов ассоциатов, фотопереносом электронов между компонентами и изменением заселенности состояний КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  [10].

Во втором параграфе обсуждается изменение знака динамической линзы с отрицательного в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  на положительный в случае гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$  (рис. 7). На основании обнаруженных в люминесценции этих гибридных ассоциатов признаков фотопереноса заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбужденных молекул красителя [10] сделано заключение о том, что основной причиной фокусировки при гибридной ассоциации является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение высоко лежащих энергетических состояний КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ .

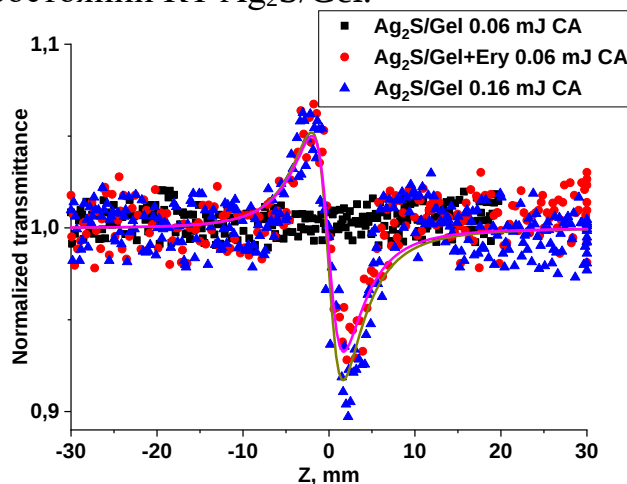


Рисунок 6 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ , записанные в геометрии с закрытой апертурой

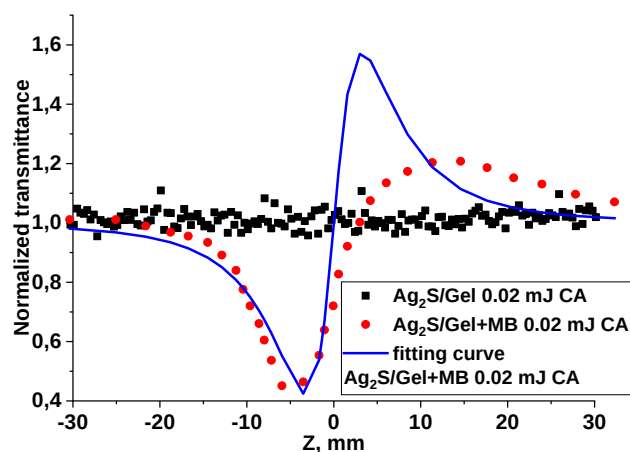


Рисунок 7 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ , записанные в геометрии с закрытой апертурой

При ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами TH, наоборот, установлено усиление дефокусировки излучения (рис. 8). Механизм обмена электронными

возбуждениями в этом случае базируется на резонансном ферстеровском переносе энергии возбуждения от ТН к уровням структурно-примесных дефектов, включая центры люминесценции [11]. Усиление дефокусировки излучения объяснено изменением заполнения состояний в КТ при резонансном переносе энергии возбуждения от молекул красителя. Соответственно, происходит изменение заселенности уровней энергии КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , отличных от участвующих в фотопереносе носителей заряда для ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ . Обнаружено, что наблюдаемые эффекты в значительной степени зависят от состояния интерфейсов КТ.

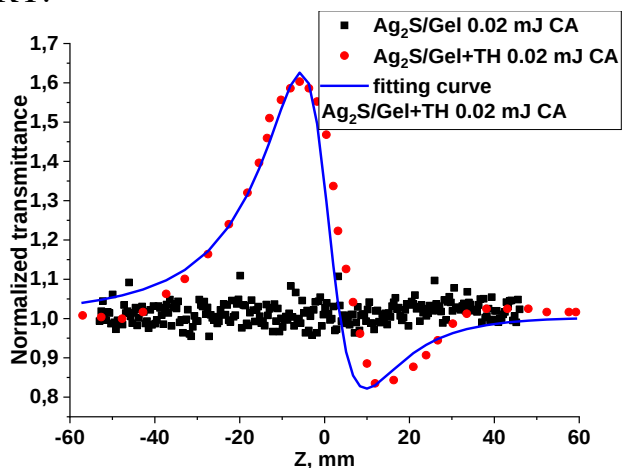


Рисунок 8 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TH}$  в геометрии с закрытой апертурой

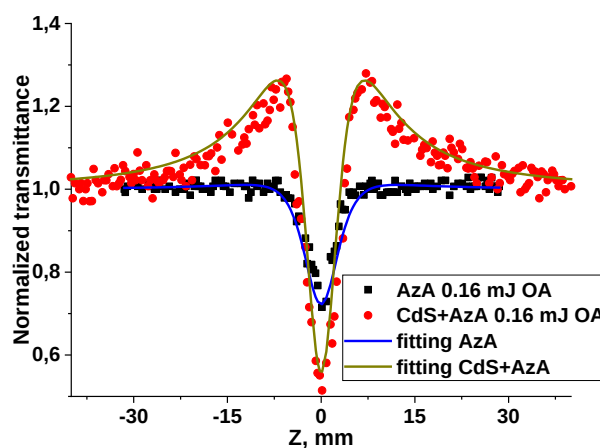


Рисунок 9 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}/\text{TGA} + \text{AzA}$

В третьем параграфе для гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$  с молекулами красителей AzA и MB в Z-сканах продемонстрирован широкий контур насыщенного поглощения (SA). Коэффициент нормализованного пропускания для обоих типов гибридных ассоциатов сначала постепенно возрастает до при приближении к фокальной плоскости линзы, а затем резко падает (рис. 9). В силу отсутствия SA в растворах молекул MB и AzA с концентрацией  $5 \times 10^{-5}$  М сделано заключение о том, что наиболее вероятным процессом, обеспечивающим обеднение основного состояния красителя, является перенос заряда от фотовозбуждённого красителя на локализованные состояния в КТ  $\text{CdS}/\text{TGA}$ .

В заключении приведены основные результаты диссертации.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате проведенных исследований рассмотрены закономерности нелинейно-оптических процессов в растворах органических красителей тиазинового (Тионин, Азур А, Метиленовый Голубой) и ксантенового (Эритрозин) ряда, коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  и их гибридных ассоциатов, возникающих под действием 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм)  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  лазера.

1. Обнаружен ряд новых нелинейно-оптических свойств для водных и этанольных растворов исследуемых красителей. Для водных растворов красителя Эритрозина наиболее вероятным механизмом нелинейно - оптического отклика является насыщение поглощения. Мономеры Тионина участвуют в процессах насыщения поглощения и двухфотонного поглощения, мономеры Азура А – преимущественно в двухфотонном поглощении на фоне незначительного обратного насыщенного поглощения, а мономеры Метиленового Голубого -

преимущественно в обратном насыщенном поглощении. Димеризация тиазиновых красителей ослабляет нелинейно-оптический отклик, связанный с мономерами этих красителей.

2. Для широкого спектра образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой, L-цистеином, стабилизированных желатиной методом Z-сканирования в поле 10 нс лазерных импульсов, обнаружены обратное насыщенное поглощение и нелинейная рефракция. Эффективность возникновения обратного насыщенного поглощения согласована с временем жизни люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и условием для резонанса энергий фотонов и ионизации уровней центров люминесценции, что позволило сделать вывод в пользу участия в этом процессе центров рекомбинационной люминесценции.

На знак нелинейной рефракции в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ее величину влияет состояние интерфейсов. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , обладающих экситонной люминесценцией (620 нм) имеет место фокусировка излучения, для остальных образцов – дефокусировка. Существенное изменение состояния интерфейса КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  может, как усиливать эффект дефокусировки (замена пассиватора КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с TGA на L-cis), так и ослаблять его (добавление желатины в коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ). Показано, что вклад тепловой рефракции в наблюдаемый эффект дефокусировки в образцах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое значение коэффициента нелинейной рефракции. Наблюдаемая нелинейная рефракция связана с эффектом “band filling”, наблюдаемым при фотовозбуждении носителей заряда и заполнении/фотоионизации локализованных состояний, включая уровни центров рекомбинационной люминесценции.

3. Разработан ряд приемов управления нелинейно-оптическими свойствами коллоидных КТ за счет гибридной ассоциации с красителями и установлены новые закономерности:

а) гибридная ассоциация коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами Эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному взаимодействием компонентов ассоциатов и переносом электронов между компонентами.

б) для гибридных ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с Метиленовым Голубым характерна фокусировка, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённых молекул красителя;

в) для ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с Тионином наблюдается дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии от фотовозбуждённой молекулы красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ;

г) ассоциация растворов Метиленового Голубого и Азура А с КТ  $\text{CdS}$  усиливает нелинейное поглощение молекул красителей за счет формирования Н-агрегатов красителей вблизи КТ.

д) гибридная ассоциация молекул  $\text{AzA}$  с КТ  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  приводит к усилению насыщения поглощения, обусловленному фотопереносом электрона от КТ к фотовозбужденному катиону красителя и формированием нейтральной формы красителя.

### Список цитированной литературы:

1. Achermann, M. [et. al] / Efficient quantum dot-quantum dot and quantum dot-dye energy transfer in biotemplated assemblies // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 1761.
2. Beane, G. [et. al] / Energy transfer between quantum dots and conjugated dye molecules // J. Phys. Chem.C. – 2014. – V. 118. – P. 18079.
3. Rakovich, A. [et. al] / CdTe quantum dot/dye hybrid system as photosensitizer for photodynamic therapy // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – V. 5. – P. 753.
4. Chou, K.F [et. al] / Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors // Sensors. – 2015. – V. 15. – P. 13288.
5. Yadav, R.K. [et. al] / Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response // Phys. Rev. Applied. – 2018. – V. 9. – P. 044043.
6. Danilov, V.V. [et. al] / Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C<sub>60</sub>, and Perylene // Opt. Lett. – 2012. – V. 37, №19. – P. 3948.
7. Sheik-Bahae, M. [et al.] / Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // IEEE J. Quantum Electron. – 1990. –V. 26, № 4. – P. 760.
8. Swartzlander, G.A. [et al.] / Continuous-wave self-deflection effect in sodium vapor // J. Opt. Soc.Am. B. – 1989. – V. 6. – P. 1317.
9. Auston, D.H. [et al.] / Picosecond spectroscopy of semiconductors // Solid State Electron. – 1978. – V. 21. – P. 147.
10. Кондратенко, Т.С. [и др.] / Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области // Письма в ЖТФ – 2016. – Т. 42. В. 7. – С. 59.
11. Ovchinnikov, O.V. [et al.] / Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots by dye molecules // J. Nanophotonics. – 2016. – V. 10. – P. 033505.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ganeev, R.A. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents / R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, [et. al.]// Dyes and Pigments. – 2018. – V. 149. – P. 236-241.
2. Ganeev, R.A. Nonlinear absorption of some thiazine, xanthene, and carbocyanine dyes / R.A. Ganeev, G.S. Boltaev, A.I. Zvyagin, [et. al.] // Optik. – 2018. – V. 157. – P. 113-124.
3. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag<sub>2</sub>S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – P. 673-680.
4. Kondratenko, T.S. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots / T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, [et. al.] // Journal of Luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 193-200.
5. Kondratenko, T.S. Nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag<sub>2</sub>S quantum dots with erythrosine molecules / T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, [et. al.] // Optik. – 2020. – V. 200. – P. 193391(7).
6. Zvyagin, A.I. Enhancement of nonlinear optical response of methylene blue and azure a during association with colloidal CdS quantum dots / A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165122(6).
7. Звягин, А.И. Нелинейные абсорбционные свойства водных растворов красителей / А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, [и др.] XXIX симпозиум

«Современна химическая физика – 2017»: сб. тр. Туапсе 17-28 сентября 2017. – Туапсе. – С. 169.

8. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолиевой кислотой / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, [и др.] // «Современные проблемы физики»: сб. науч. тр. междунар. школа-конф. молодых ученых и специалистов, Минск, 13-15 июня 2018. – Минск. – С. 120-124.

9. Звягин, А.И. Нелинейные оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  и молекул тиазиновых красителей / А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] // Оптика спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. Краснодар. 16-22 сентября 2018. – Краснодар. С. 87-90.

10. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолиевой кислотой / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, [и др.] // X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2018»: сб. тр. Санкт-Петербург, 15-19 октября 2018. – Санкт-Петербург. – С. 309-311.

11. Звягин, А.И. Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  и молекул Азура А / А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. тр. Москва, 23-25 января 2019 г. – Москва – С. 75-76.

12. Кондратенко, Т.С. Нелинейное поглощение и рефракция в коллоидных квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$  / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, А.С. Перепелица, [и др.] // VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. тр. Москва, 23-25 января 2019 г. – Москва – С. 441-442.

13. Звягин, А.И. Изменение нелинейно-оптического отклика молекул Азур А при ассоциации с коллоидными квантовыми точками  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  / А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] Оптика спектроскопия конденсированных сред: материалы XXV Междунар. науч. конф. Краснодар. 22-28 сентября 2019. – Краснодар. С. 191-194.

Работы [1-6] из списка опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.