

Ограничение оптической мощности в ансамблях коллоидных квантовых точек из Ag_2S

О.В.Овчинников, М.С.Смирнов, А.С.Перепелица, Т.С.Шатских, Б.И.Шапиро

Для ансамблей коллоидных квантовых точек (КТ) из Ag_2S со средними размерами 1.7–3.7 нм, диспергированных в желатине, установлен эффект ограничения мощности для оптического излучения на длине волны 660 нм с длительностью импульсов 10 пс и порогом срабатывания 2.2–3.1 мДж/см². Методом z-сканирования в схеме с открытой апертурой обнаружено, что ограничение мощности обусловлено преимущественно обратным насыщающимся поглощением, возникающим при двухквантовых оптических переходах с участием уровней центров фотолуминесценции Ag_2S , связанных со структурно-примесными дефектами в коллоидных КТ из Ag_2S . Одновременно z-сканирование в схеме с закрытой апертурой показало формирование тепловой динамической линзы.

Ключевые слова: ограничение мощности, обратное насыщающееся поглощение, коллоидные квантовые точки, сульфид серебра.

1. Введение

Развитие фотоники и основанных на ней технологий определяет большой интерес к созданию систем управления параметрами оптического излучения [1–25]. Так, эффективные ограничители оптической мощности обеспечивают защиту органов зрения человека (в спектральном диапазоне 350–700 нм порог необратимого повреждения составляет 2.5 мДж/см² при длительности импульса не менее 0.25 с) [3], а также приборов и устройств (фотоэлектронные умножители, фотодиоды и др.), выравнивание интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т. п. [1–10]. Перспективными считаются пассивные способы ограничения оптической мощности, требующие создания «умных» материалов, которые способны управлять интенсивностью излучения [1].

Наноматериалы и композиты на их основе представляют собой сравнительно новый класс сред, в которых может быть реализован эффект ограничения оптической мощности [6–14]. Этот эффект и ответственные за него механизмы исследованы преимущественно для углеродных наноматериалов [1, 2, 4–7], комплексов на основе металлических частиц серебра и золота [7–13], а также наноструктур на основе кремния и его соединений [1, 7, 13–15]. Нелинейно-оптические свойства наночастиц серебра и золота исследуются, как правило, в суспензиях, различных диэлектрических матрицах, тонких пленках, в стеклах, а также для частиц, покрытых защитными оболочками (наноструктуры ядро–оболочка). Для таких ма-

териалов обнаружено ограничение мощности лазерного излучения на длинах волн 532 и 1064 нм при интенсивности 1–1.5 Дж/см² и длительности импульсов от 30 фс до 10 пс [7].

Заметного снижения порога ограничения можно достичь при использовании полупроводниковых кристаллов с локализованными состояниями [17–25]. Направленное формирование локализованных состояний с определенными параметрами обеспечивает возможность возникновения одно- и двухквантовых примесных переходов [25–31]. Они могут приводить к оптическим нелинейностям типа обратного насыщающегося поглощения, к нелинейной рефракции и т. п. [1, 25]. Однако в случае полупроводниковых кристаллов и тонких монокристаллических пленок возникают сложности в достижении необходимой концентрации локализованных состояний с подходящими энергетическими свойствами. В свою очередь, использование поликристаллов малопривлекательно из-за незначительного линейного пропускания, что связано со светорассеянием образцов.

Коллоидные растворы, содержащие полупроводниковые нанокристаллы, перспективны благодаря возможности достижения оптической однородности ограничивающего слоя. К настоящему времени имеются отдельные работы, посвященные анализу эффективности ограничения мощности оптического излучения в коллоидных растворах, содержащих полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ) из CdS, PbS, ZnSe, Ag_2S , CdSe, AgCl(I) и др. [9–11, 14, 18, 25, 32–40], а также нанокompозиты на их основе [41–43]. Так, в наночастицах Ag_2S –CdS со средним размером ~ 10 нм [41] наблюдалось ограничение мощности лазерного излучения с плотностью энергии до 1.8 Дж/см² и длиной волны $\lambda = 532$ нм при длительности импульсов от 25 пс до 7 нс и частоте их следования 10 Гц. Оптические нелинейности, вызывающие этот эффект, обусловлены двухфотонным поглощением света, а также поглощением свободными носителями заряда. Для полупроводниковых КТ часто обнаруживается одновременное проявление сразу нескольких типов оптических

О.В.Овчинников, М.С.Смирнов, А.С.Перепелица, Т.С.Шатских. Воронежский государственный университет, Россия, 394006 Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: Ovchinnikov_O_V@gambler.ru, opt@phys.vsu.ru, a-perpelitsa@yandex.ru

Б.И.Шапиро. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 27 июля 2015 г.

нелинейностей [35, 36, 40–42]. Однако влияние на них локализованных состояний обсуждается недостаточно. Известны лишь отдельные исследования, выполненные для монокристаллов полупроводников [17, 37]. Остается малоизученной связь эффекта размерного квантования в полупроводниковых КТ с оптическими нелинейностями, приводящими к ограничению мощности. В настоящее время имеются сложности в построении адекватных эксперименту моделей, учитывающих влияние квантового ограничения на энергетику локализованных состояний.

Одним из интересных материалов для низкочастотного ограничения мощности в видимой и ближней ИК областях спектра являются коллоидные КТ из Ag_2S [9, 10, 12]. Эффект ограничения мощности оптического излучения в таких КТ обсуждается в ряде работ [9, 10, 12, 39, 40]. В большинстве из них исследованы эффекты оптического ограничения для лазерных импульсов длительностью 5–15 нс ($\lambda = 532$ нм) при плотностях энергии от 6.5 до 1.8×10^3 мДж/см². Есть данные об одновременном проявлении ряда оптических нелинейностей, приводящих к ограничению мощности (поглощение свободными носителями заряда [10], нелинейная рефракция, нелинейное рассеяние, двухфотонное поглощение [39], а также возникновение термоиндуцированной динамической линзы [40]). При этом следует обратить внимание на то, что роль локализованных состояний, концентрация которых велика в столь нестехиометрическом соединении, как Ag_2S [44–46], в возникновении ограничения мощности оптического излучения в коллоидных КТ из Ag_2S не обсуждается. Вместе с тем малая ширина запрещенной зоны моно- и поликристаллов Ag_2S (0.9–1.0 эВ) [43, 47] открывает возможности для управления положением спектра оптического поглощения в диапазоне длин волн 1100–350 нм за счет размерного эффекта. Появляется также возможность ограничения мощности лазерного излучения на длинах волн за краем спектра оптического поглощения с длинноволновой стороны. При этом уже сейчас имеются технологические приемы приготовления КТ из Ag_2S с варьируемыми параметрами ансамбля и линейными оптическими свойствами [46–54].

В настоящей работе представлены результаты исследования эффекта ограничения мощности с участием структурно-примесных дефектов в ансамблях коллоидных КТ из Ag_2S , возникающего для излучения на $\lambda = 660$ нм при максимальной плотности потока лазерного излучения 1.2 Вт/см², что соответствует плотности энергии за импульс 12 мДж/см² с длительностью импульса 10 мс.

2. Исследуемые образцы

Образцами для исследований служили ансамбли коллоидных КТ из Ag_2S со средними размерами 1.7–3.7 нм, диспергированных в желатину. Их синтез осуществлялся двухструйным сливанием водных растворов исходных реагентов AgNO_3 и Na_2S с помощью перистальтического насоса в термостатируемый реактор при 70 °С, содержащий 2%-ный раствор инертной фотографической желатины. Описание методики синтеза дано в работах [46, 55]. Полученные золи подвергались термообработке при 90 °С и постоянном перемешивании в том же реакторе в течение 3 ч. Термообработка коллоидных КТ из Ag_2S приводила к уменьшению дисперсии размеров частиц за счет рекристаллизации, вызванной остальдовским созреванием (мелкие КТ растворяются вследствие большей кри-

визны поверхности в соответствии с эффектом Гиббса–Томсона, а крупные несколько увеличиваются в размерах) [56]. Помимо уменьшения дисперсии размеров, рекристаллизация может также приводить к изменению концентрации дефектов кристаллической структуры, в первую очередь – вблизи интерфейсов наночастиц.

Изменением количества исходных реагентов достигалось создание ансамблей КТ из Ag_2S различного размера. Выбор количества и соотношения реагентов осуществлялся на основе данных работ [48–54], в которых установлены близкие к оптимальным значения. В результате синтеза были получены образцы с отношением массы КТ к массе желатины 2.1×10^{-2} массовых долей (далее м.д.) – образец № 1, и 1.1×10^{-1} м.д. – образец № 2. Образцы № 1' и 2' отличались от образцов № 1 и 2 термообработкой при 90 °С.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (XRD), записанных на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) на $K_{\alpha 1}$ излучении меди, показал, что синтезированные частицы Ag_2S представляют собой кристаллические структуры с моноклинной решеткой. Размер коллоидных КТ оценивался с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Германия). Анализ данных ПЭМ показал, что средние размеры коллоидных КТ из Ag_2S в ансамбле составили 1.7 ± 0.2 и 3.0 ± 0.2 нм для образцов № 1 и 2 соответственно (рис.1,б, гистограммы 1 и 2). Значительный разброс по размерам, достигающий 30%–45%, обусловлен выбранным подходом к синтезу КТ из Ag_2S в водном растворе полимера [53, 57].

Термообработка исследованной серии образцов при 90 °С обеспечивала уменьшение дисперсии размеров на 5%–15% и увеличение среднего размера КТ из Ag_2S на 0.7–0.8 нм (рис.1,б, гистограммы 1' и 2'). Для образца № 1' средний размер частиц составил 2.5 ± 0.2 нм, для № 2' – 3.7 ± 0.2 нм.

3. Методики оптических исследований

Спектральные свойства синтезированных образцов анализировались с точки зрения линейного пропускания, спектрального положения и интенсивности полос собственного и примесного поглощения света, а также люминесценции. Спектры оптического поглощения КТ из Ag_2S записывались на спектрофотометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, США). Люминесцентные свойства коллоидных КТ исследовались с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия). В качестве фотоприемника в ближней ИК области использовался высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (Thorlabs, США) со встроенным усилителем. Управление работой комплекса осуществлялось автоматически PC Celeron-433 с помощью блока сопряжения. Источниками возбуждения фотолюминесценции служили лазерные диоды LD PLTB450 (Osram, Германия) с излучением на длине волны 440 нм и LPC-826 (Mitsubishi, Япония) с излучением на длине волны 660 нм.

Для исследования оптических нелинейностей полученных образцов использовался метод z-сканирования [58–60], которым измерялась зависимость нормированного пропускания образца, расположенного после собирающей линзы, от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом (далее z-скан) [58, 59]. Измерение такой зависимости позволяет установить преимуществен-

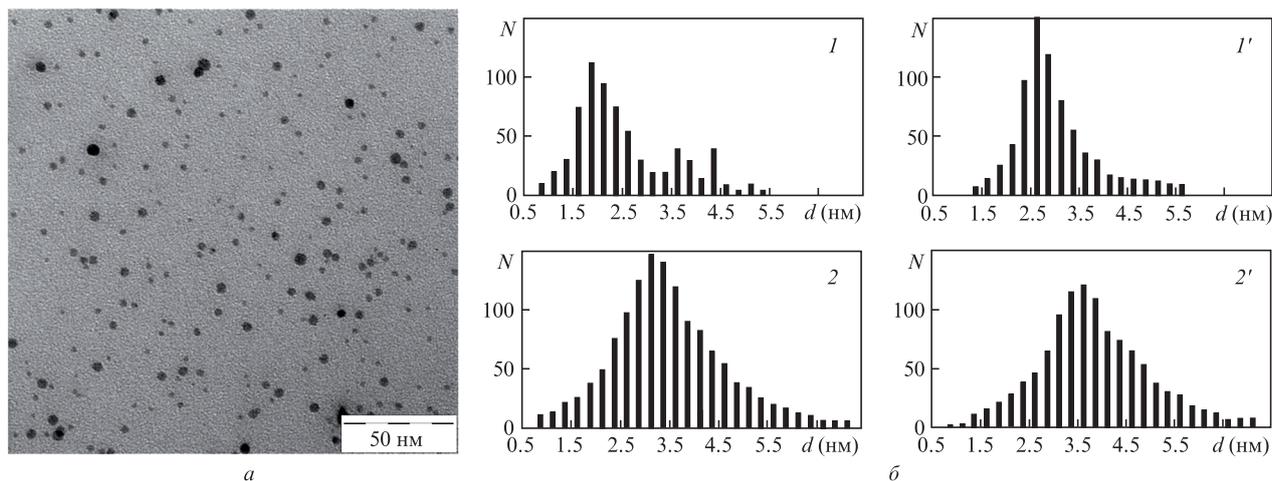


Рис.1. ПЭМ-изображение коллоидных КТ из Ag_2S , образец № 1 (*a*), и гистограммы их распределений по размерам (*b*) (номера гистограмм (1, 1', 2 и 2' соответствуют номерам образцов); N – число частиц).

ный механизм оптической нелинейности [25, 58–60]. Так, при двухфотонном поглощении или обратном насыщающемся поглощении в образце z -скан симметричен относительно фокальной плоскости. Если же показатель преломления в образце изменяется (нелинейная рефракция), то в нем возникает собирающая или рассеивающая динамическая линза, и кривая z -скан становится несимметричной и приобретает минимум перед фокальной плоскостью и максимум за ней или наоборот, в зависимости от знака изменения показателя преломления [25, 58–60].

Анализ эффекта ограничения мощности и физических механизмов оптических нелинейностей выполнялся на экспериментальной установке z -сканирования в варианте как с закрытой апертурой (схема представлена на рис.2), так и с открытой. Источником излучения служил лазерный диод LPC-826 с $\lambda = 660$ нм и мощностью 230 мВт. С помощью вращающегося прерывателя создавались импульсы длительностью 10 мс с периодом следования 720 мс. Свет, проходя через линзу с фокусным расстоянием 15 см, фокусировался на образец, закрепленный на держателе. Диаметр перетяжки лазерного пучка составлял 22 мкм. Прошедшее через образец излучение регистрировалось кремниевым фотодиодом FDS10X10 (Thorlabs, США), расположенным за ограничивающей диафрагмой на расстоянии от фокуса линзы 50 см и работающим в режиме измерения фототока (схема с закрытой апертурой). При исследованиях с открытой апертурой из схемы установки удалялась диафрагма и фотодиод устанавливался на расстоянии 10 см от фокуса линзы. В таком случае все прошедшее через образец излучение попадало на фотоприемник. Для исследования эффекта ограничения мощности оптического излучения держатель с образцом помещался в фокусе линзы. Линейность зависимости фототока, возникающего в фотодиоде, от интенсивности падающего излучения проверялась с помощью нейтральных свето-

фильтров HC-6–HC-12. Сигналы регистрировались с помощью запоминающего осциллографа DC1102C (Rigol, Китай).

4. Спектральные свойства коллоидных КТ из Ag_2S

Образцы ансамблей коллоидных КТ из Ag_2S обладали размерно-зависимыми спектральными свойствами. Для них характерны широкие полосы поглощения в области 2.5–4.0 эВ (рис.3,*a*). В большинстве случаев полосы поглощения содержали характерные для экситонных переходов в КТ особенности в области 2.80–2.90 эВ [46, 49]. Вероятно, размытие отчетливого экситонного максимума вызвано имеющейся дисперсией КТ по размерам в пределах исследуемых ансамблей [51–53]. Одновременно в длинноволновой области спектра оптического поглощения (1.6–2.5 эВ) наблюдалась заметная оптическая плотность. Основными причинами этого, вероятно, являются дисперсия размеров КТ из Ag_2S и поглощение света примесными состояниями. Существенное влияние нестехиометрии моноклинной фазы соединения Ag_2S (иногда Ag_{2-x}S) проявляется в заметной концентрации дефектов кристаллической структуры [41, 46], выступающих в роли локализованных состояний, некоторые из которых являются центрами излучательной рекомбинации.

Такие структурно-примесные дефекты проявляются в фотолюминесценции, возбуждаемой при температуре 300 К излучением с $\lambda = 440$ нм (2.8 эВ), соответствующей особенности в полосе поглощения. Спектры фотолюминесценции представляют собой полосы с максимумами при 1.00–1.05 эВ и полушириной 0.12–0.26 эВ (рис.3,*b*). Значительный стоксов сдвиг полосы люминесценции и ее полуширина указывают на рекомбинационный характер наблюдаемой люминесценции коллоидных КТ из Ag_2S , что подтверждается данными других авторов [46, 49, 51, 54].

Для исследуемых образцов обнаружена возможность возбуждения ИК люминесценции излучением с $\lambda = 660$ нм (1.88 эВ) (рис.3,*в*). Эта закономерность не случайна. Для КТ из Ag_2S обнаружен широкий спектр возбуждения фотолюминесценции (рис.3,*а*, кривая 3), простирающийся от области экситонного поглощения до полосы фотолюминесценции. В таких спектрах наблюдались максимумы в области 3.0 эВ и 1.5–1.7 эВ. Полоса с максимумом около

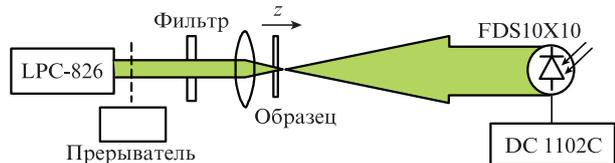


Рис.2. Принципиальная схема установки для исследования методом z -сканирования.

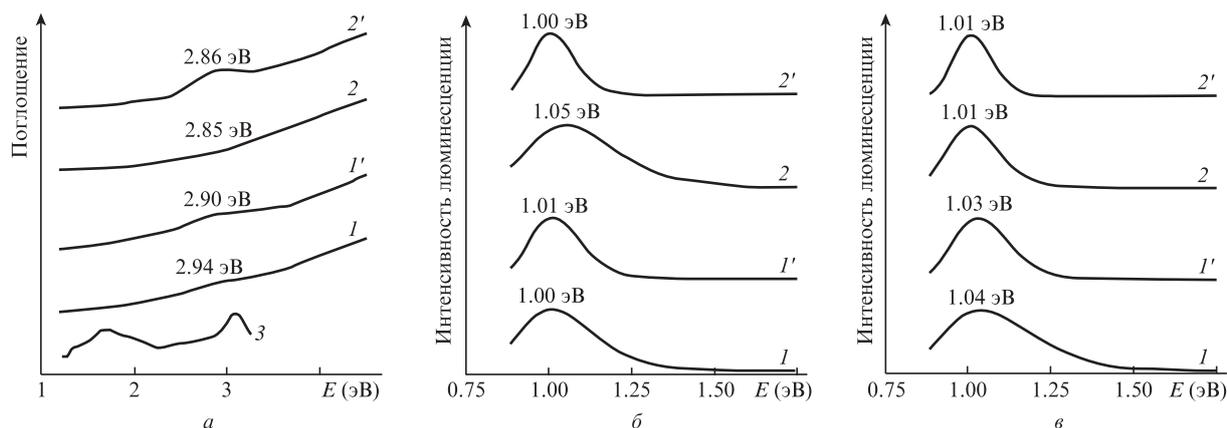


Рис.3. Спектры оптического поглощения (а) и нормированные спектры люминесценции образцов ансамблей коллоидных КТ из Ag_2S , возбуждаемых излучением с длинами волн 440 (б) и 660 нм (в). Номера кривых соответствуют номерам образцов, кривая 3 – спектр фото-возбуждения люминесценции КТ из Ag_2S образца № 2'.

3.0 эВ расположена в области экситонного поглощения. В свою очередь, захват электронов и дырок локализованными состояниями в КТ приводит к возникновению рекомбинационной люминесценции. Существование длинноволновой полосы в спектре возбуждения люминесценции в области 1.3–2.0 эВ указывает на высокую вероятность оптических переходов с уровней центров люминесценции на уровни размерного квантования электронов (дырок). При этом оптические переходы, обуславливающие процесс возбуждения центров свечения, реализуются, вероятно, с участием высоковозбужденных уровней размерного квантования, что и определяет наблюдаемый спектр возбуждения люминесценции (рис.3,а, кривая 3).

Следует отметить, что эффективность двухквантового возбуждения люминесценции через виртуальные состояния при используемых световых потоках возбуждения (плотность менее 0.1 Вт/см²) незначительна. Действительно, оценки числа поглощенных квантов одной КТ размером 1.7 нм при коэффициенте поглощения $\sim 10^3$ см⁻¹ дает ~ 7 квант./с. С учетом того, что время жизни носителей заряда в возбужденном состоянии составляет микро-, а иногда и наносекунды [61, 62], приведенные рассуждения указывают на возможность прямого возбуждения центров люминесценции.

Изменение условий синтеза образцов, заключающееся в их термообработке при 90 °С, приводит к выделению в спектрах оптического поглощения пика, обусловленного экситонными переходами (рис.3,а, кривые 1' и 2'). В случае образца № 2' наблюдалось формирование отчетливого максимума в области 2.8 эВ на месте практически незаметной особенности в спектре поглощения образца № 2. Данные изменения согласуются с обнаруженным с помощью ПЭМ уменьшением дисперсии по размерам на 5%–15%.

5. Эффект ограничения мощности оптического излучения

Итак, в исследуемых ансамблях КТ из Ag_2S обнаружено существование области примесного поглощения, за которую могут быть ответственны центры ИК фотолюминесценции, обладающие свойством прямого возбуждения квантами с энергией, меньшей энергии экситона. Наличие состояний с подобными свойствами приводит к многократному увеличению эффективности двухкванто-

вых переходов при возбуждении слабыми световыми потоками (10^{-10} – 10^{-3} Вт/см²) антистоксовой люминесценции, для которой известно, что зависимость интенсивности свечения от интенсивности возбуждения нелинейна [25–31]. С другой стороны, порог ограничения мощности оптического излучения за счет примесных переходов через реальные локализованные состояния заметно снижается [5, 15, 17, 25, 37].

Для исследуемых КТ из Ag_2S эффект ограничения мощности обнаружен для оптического излучения с $\lambda = 660$ нм при плотности энергии лазерных импульсов до 12 мДж/см² и их длительности 10 мс. Необходимо отметить, что благодаря собирающей линзе на образце, расположенном в области перетяжки, плотность энергии оказывается значительно выше и достигает 600 Дж/см².

Образцы устанавливали в фокусе линзы (см. рис.2). Зависимости, представленные на рис.4, демонстрируют эффект ограничения оптической мощности, т.е. уменьшение пропускания при увеличении интенсивности излучения. Порог срабатывания для входного излучения составил 3.1 ± 0.2 мВт/см² для КТ из Ag_2S со средним размером 1.7 нм и 2.8 ± 0.2 мВт/см² для КТ из Ag_2S со средним размером 3.0 нм. С увеличением среднего размера КТ в ансамбле от 1.7 до 3.0 нм наблюдалось уменьшение отклонения экспериментальных кривых от кривых линейного пропускания при плотности энергии импульса 5.6–9 мДж/см², что соответствует падению эффективности ограничителя мощности оптического излучения.

Такая закономерность может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, при увеличении размера КТ уменьшается отношение площади поверхности к ее объему. Если к ограничению мощности приводят поверхностные дефекты, картина будет именно такой. Во-вторых, при увеличении размера КТ эффективные сечения поглощения дефектов также могут измениться, что приведет к изменению эффективности ограничения.

Как отмечалось в ряде работ, для импульсов микро- и миллисекундной длительности значительное влияние на процесс ограничения мощности начинают оказывать рекомбинация носителей зарядов, их диффузия, а также диффузия тепла из области максимальной интенсивности излучения в образце [5, 17, 37]. Подробнее эти причины обсудим в следующем разделе.

Начиная с плотности энергии падающего излучения 9 мДж/см², наблюдалось изменение характера экспери-

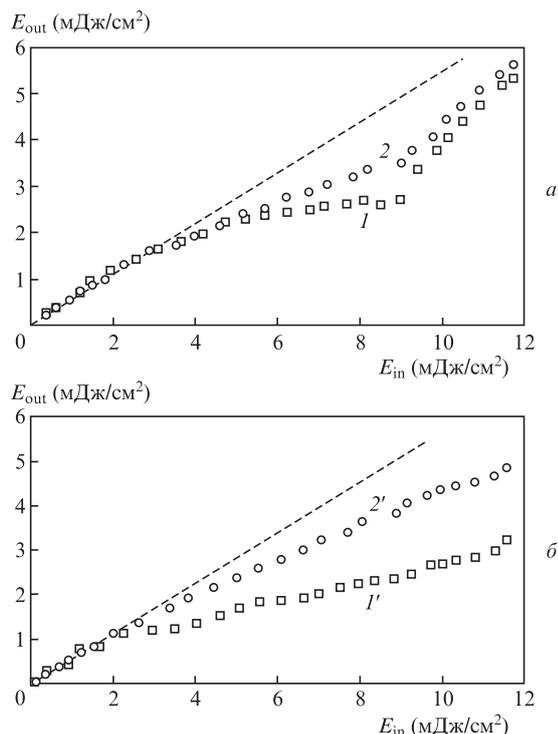


Рис.4. Зависимости плотности энергии оптического излучения, прошедшего через образец, от плотности энергии падающего оптического излучения для образцов № 1, 2 (а) и № 1' и 2' (б). Штриховые линии – уровень линейного пропускания исследуемых образцов. Номера кривых соответствуют номерам образцов

ментальной зависимости (рис.4,а, кривые 1 и 2): уровень пропускания рос, т. е. образец просветлялся. Таким образом, динамический диапазон ограничения мощности оптического излучения для образцов № 1 и 2 достигал трех.

Время срабатывания ограничителя экспериментально определялось косвенным методом. Оценивалось время экспоненциального спада интенсивности излучения, прошедшего через образец, при подаче на него излучения с постоянной интенсивностью. В используемых условиях время срабатывания составляло 1.0 ± 0.5 мс.

Термообработка образцов КТ из Ag_2S приводила к незначительному снижению порога срабатывания по плотности светового потока: от 3.1 ± 0.2 и 2.8 ± 0.2 мВт/см² для образцов № 1 и 2 до 2.6 ± 0.2 и 2.2 ± 0.2 мВт/см² для образцов № 1' и 2' соответственно.

Важной отличительной особенностью термообработанных образцов является отсутствие просветления вплоть до максимальных значений интенсивности падающего светового потока, что обеспечивало двукратный рост динамического диапазона. При этом в условиях проводимых экспериментов не достигались такие интенсивности потока, при которых наступает разрушение либо просветление образца.

По оценкам, максимальная интенсивность излучения на образцах, расположенных в фокусе собирающей линзы (диаметр перетяжки 22 мкм, мощность излучения 0.23 Вт) составляет 60 ± 1 кВт/см². Эти значения позволяют предположить участие реальных локализованных состояний КТ из Ag_2S в процессах ограничения мощности оптического излучения. Заметим, что в случае двухфотонного поглощения через виртуальные состояния необходимы интенсивности более 10 мВт/см² [2, 8, 10, 12, 16, 32, 39, 41]. Ввиду участия реальных локализованных состояний в

ограничении мощности оптического излучения, наличие просветления при плотности энергии в импульсе 9 ± 0.2 мДж/см² для образцов № 1 и 2 происходит, по-видимому, из-за конечной концентрации примесных центров. В таких случаях концентрация фотоионизованных локализованных состояний с ростом интенсивности излучения будет увеличиваться до тех пор, пока большинство из них не перейдет в возбужденное состояние. Дальнейшее увеличение интенсивности действующего излучения приведет не к возрастанию примесного поглощения образцами, а наоборот, к их просветлению. На эту особенность неоднократно указывалось в работах [5, 17, 37]. Таким образом, увеличение динамического диапазона для термообработанных образцов № 1' и 2' обусловлено, по-видимому, возросшей концентрацией локализованных состояний (предположительно – центров люминесценции). Эту точку зрения подтверждает рост интенсивности рекомбинационной люминесценции в процессе термообработки.

Важно отметить, что влияние размера КТ из Ag_2S на параметры ограничения мощности оптического излучения (порог срабатывания, динамический диапазон), по-видимому, не имеет первостепенного значения. При изменении размеров КТ из Ag_2S от 1.7 до 3.7 нм следует предположить, что эффективные сечения поглощения света КТ увеличиваются. В этом случае отношение объема к поверхности изменяется в 2.2 раза и экспериментально фиксируется изменение порога ограничения мощности в пределах $\pm 15\%$. Приведенные рассуждения также свидетельствуют в пользу преимущественной роли концентрации локализованных состояний в формировании ограничения мощности в КТ из Ag_2S .

6. Исследование механизма ограничения мощности в Ag_2S

Механизмы возникновения ограничения мощности оптического излучения исследовались с помощью техники z-сканирования в режимах закрытой и открытой апертуры (рис.5). Плотность энергии импульса ($\lambda = 660$ нм) на образце составляла 450 Дж/см² при нахождении образца в фокусе линзы ($z = 0$).

Из рис.5, кривые 1, видно, что все экспериментальные z-сканы, измеренные в режиме закрытой апертуры, представляют собой несимметричные зависимости с минимумом вблизи фокальной плоскости линзы. Общий вид зависимости z-скана, а также максимальная интенсивность излучения на образце (450 Вт/см²) позволяют сделать вывод о том, что основным процессом является обратное насыщающееся поглощение (ОНП) [1, 58], обусловленное двухквантовыми переходами в КТ из Ag_2S с участием локализованных состояний. Кроме того, несимметричная форма провала на z-сканах относительно фокуса линзы указывает на возникновение в образце нелинейной рефракции вследствие самодефокусировки. В используемой геометрии z-скан для самодефокусировки представляет собой несимметричную кривую относительно $z = 0$ с максимумом для отрицательных z и с минимумом для положительных (рис.5, кривые 3). Аналогичный вид z-скана получен в [40] при моделировании z-сканов для образцов с учетом одновременного вклада процессов двухфотонного поглощения и нелинейной рефракции.

Для выделения вклада ОНП в ограничение мощности проводились измерения z-сканов в режиме открытой апер-

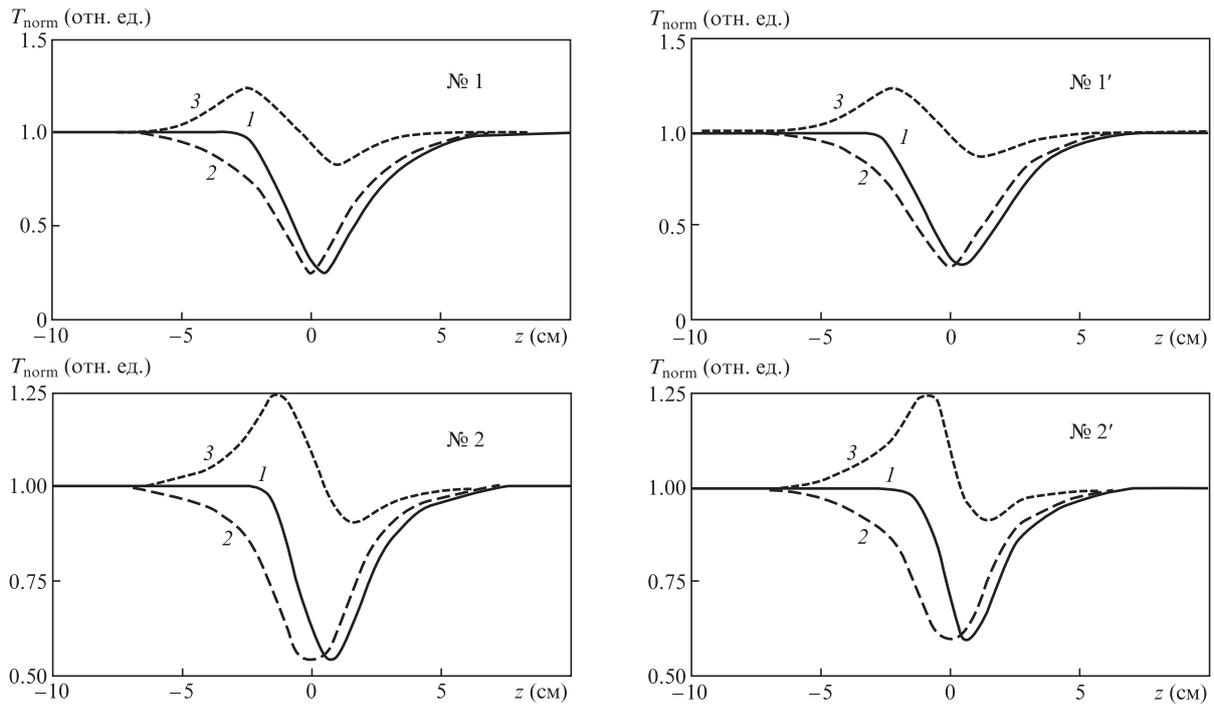


Рис.5. Зависимости нормированного пропускания от расстояния между образцом и фокальной плоскостью линзы (z -сканы) для образцов коллоидных КТ из Ag_2S в желатине в случае закрытой (1) и открытой (2) апертуры; 3 – компонента, обусловленная самодефокусировкой.

туры, позволявшем исключить влияние динамической линзы на интенсивность выходного излучения (рис.5, кривые 2). Кривые 3 получены делением зависимостей коэффициентов пропускания, измеренных при закрытой и открытой апертуре. Результат представляет собой вклад в ограничение мощности, определяемый самодефокусировкой.

Рассмотрим кратко причины возникновения динамической линзы в исследуемых образцах. Наблюдаемая нелинейная рефракция (самодефокусировка) возникает в результате уменьшения показателя преломления под действием излучения ($\Delta n < 0$). Одной из причин изменения показателя преломления является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение ими более высоколежащих энергетических состояний КТ из Ag_2S [63, 64]. Из элементарной теории дисперсии известно, что показатель преломления и концентрация носителей заряда связаны соотношением $n^2 \propto N$. Следовательно, при изменении концентрации носителей заряда на уровнях дефектов полупроводника происходит изменение показателя преломления. В общем случае показатель преломления может как увеличиться, так и уменьшиться (см., напр., [32]). Этот эффект называют «band filling» [64]. Изменение показателя преломления приводит к возникновению динамической линзы и к ограничению мощности оптического излучения вследствие нелинейной рефракции.

Альтернативой обсуждаемому выше механизму самодефокусировки является тепловая линза. В работе [40] показано, что для наночастиц сульфида серебра характерен отрицательный температурный коэффициент изменения показателя преломления dn/dT , равный $-1.17 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для наночастиц со средним размером 3.0 нм. Для зависимостей 3 на рис.5 имеется отрицательная динамическая линза, что указывает на ее термоиндуцированную природу.

В исследуемых коллоидных КТ из Ag_2S наличие обратного насыщающегося поглощения говорит о существовании двухквантовых оптических переходов с уча-

стием локализованных состояний. К возникновению этого эффекта приводит существенное различие сечений переходов с уровней размерного квантования дырок на локализованные состояния σ_1 и из локализованных состояний на уровни размерного квантования электронов σ_2 . Согласно работе [1] в случае ОНП изменение интенсивности лазерного излучения при прохождении через образец имеет следующий вид:

$$dI/dz = -[N_1\sigma_1 + N_2(\sigma_2 - \sigma_1)]I, \quad (1)$$

где z – направление распространения излучения в образце; N_1 – число носителей заряда в начальном состоянии в области шириной dz ; N_2 – населенность локализованных состояний, участвующих в двухквантовых переходах. Если сечение оптических переходов $\sigma_2 < \sigma_1$, второе слагаемое в выражении (1) будет отрицательным, в результате чего будет наблюдаться увеличение пропускания среды (просветление). Если же соотношение между ними противоположно, $\sigma_2 > \sigma_1$, то пропускание среды по мере увеличения населенности локализованных состояний [1] будет уменьшаться.

Соотношение между населенностью возбужденного состояния N_2 и общим числом дефектов определяется многими параметрами, в том числе временем жизни состояния N_2 и верхнего состояния (состояние размерного квантования электронов), а также сечениями поглощения излучения. Как видно из выражения (1), порог срабатывания будет определяться условием

$$N_1\sigma_1 \approx N_2(\sigma_2 - \sigma_1). \quad (2)$$

Эффективность оптического ограничения, т.е. ослабление надпороговой интенсивности, определяется соотношением σ_2/σ_1 . Уменьшение эффективности ограничения, возникающее в эксперименте при максимальных интенсивностях, определяется значительным заселением ло-

кализованных состояний и верхних состояний размерного квантования электрона, что в свою очередь зависит от всех перечисленных параметров. Построение строгой математической модели, описывающей обратное насыщающееся поглощение в КТ из Ag_2S , требует информации о ряде характеристик состояний, участвующих в его формировании, и является темой отдельного исследования.

Следует отметить, что высокая концентрация локализованных состояний в образцах № 1 и 2, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации и способных захватывать часть носителей заряда, может приводить к уменьшению населенности N_2 . Если время жизни носителей на локализованных состояниях указанного типа составляет микросекунды и более, возможно также уменьшение концентрации носителей N_1 в начальном состоянии, участвующих в двухфотонных переходах и приводящих к возникновению ОНП. Захват носителей на центры безызлучательной рекомбинации, не участвующие в ОНП, при плотностях энергии падающего излучения 9–12 мДж/см² может приводить к уменьшению эффективности ограничения. В рамках этих рассуждений уменьшение концентрации центров безызлучательной рекомбинации после термообработки (образцы № 1' и 2') может приводить к росту концентрации носителей, участвующих в двухквантовых переходах, и соответственно к исчезновению эффекта просветления для плотности энергии 9–12 мДж/см², наблюдавшегося для образцов № 1 и 2.

Исследование ограничения мощности и z -сканов при использовании лазерного излучения с $\lambda = 440$ нм аналогичной мощности, приходящейся на экситонное поглощение, показало отсутствие нелинейных эффектов.

Таким образом, основными механизмами оптических нелинейностей для КТ из Ag_2S являются обратное насыщающееся поглощение с участием локализованных состояний и термоиндуцированная нелинейная рефракция.

Ввиду отсутствия единой точки зрения относительно положения уровня Ферми в массивных кристаллах Ag_2S [65–70], а также механизма излучательной рекомбинации в КТ из Ag_2S [46, 49, 51] остается невыясненным вопрос о том, заполнен или нет электроном центр люминесценции до возбуждения нанокристалла. Это приводит к некоторой неопределенности в последовательности двухквантовых переходов. Однако такая неопределенность не влияет на принципиальную возможность появления обратного насыщающегося поглощения и ограничения мощности

оптического излучения. Следует выделить три основных случая.

1. Если центр люминесценции до возбуждения свободен от электрона, излучение возникает в результате рекомбинации возбужденного на центр люминесценции электрона с дыркой, расположенной на уровнях размерного квантования (рис.6,а). Двухквантовые переходы с участием уровней центров люминесценции осуществляются последовательно, сначала с уровней квантования, заполненных электронами, на центры люминесценции, а затем с уровней центров люминесценции в состояния проводимости. В этом случае условие, необходимое для существования обратного насыщающегося поглощения, выполняется, если сечение поглощения для второй ступени σ_2 существенно превышает сечение перехода для первой ступени σ_1 , обеспечивающей заполнение центров люминесценции, т.е. $\sigma_2 > \sigma_1$ (рис.6,а). Затем возможно как излучательное, так и безызлучательное девозбуждение. В результате безызлучательных переходов энергия рассеивается на фононы, что, вероятно, и приводит к возникновению тепловой динамической линзы.

2. Если центры люминесценции исходно заняты электронами, а излучение возникает в результате перехода электронов из состояний размерного квантования электрона на центр люминесценции (рис.6,б), то при ОНП первым будет осуществлен переход с уровней центров люминесценции в состояния проводимости с эффективным сечением σ_1 . Второй переход – из квантоворазмерных состояний, заполненных электронами, на центр люминесценции с сечением поглощения σ_2 . Обратное насыщающееся поглощение также возможно, если $\sigma_2 > \sigma_1$.

3. Если свечение возникает в результате донорно-акцепторной рекомбинации, переходы при ОНП происходят аналогично второму случаю (рис.6,в).

7. Заключение

Таким образом, исследован эффект низкого порога ограничения оптической мощности для излучения с длиной волны 660 нм коллоидными КТ из Ag_2S со средним размером 1.7–3.7 нм, порог срабатывания которого составил 2.2 ± 0.2 – 3.1 ± 0.2 мВт/см² при времени срабатывания менее 1 мс. С помощью техники z -сканирования в варианте с закрытой апертурой было установлено, что основным механизмом является обратное насыщающееся поглощение, происходящее за счет двухфотонных переходов с участием локализованных состояний – центров люминесценции. Принципиальная возможность наблюдения обратного насыщающегося поглощения не зависит от механизма рекомбинационной люминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-31278 мол_а), а также при частичной поддержке департамента образования, науки и молодежной политики Воронежской области и Молодежного правительства Воронежской области.

1. Tutt L., Boggess T.F. *Progr. Quantum Electron.*, **17**, 299 (1993).
2. Hollins R.C. *Curr. Opin Sol. Mat. Sci.*, **4**, 189 (1999).
3. ГОСТ Р 54838-2011.
4. Wray J.E., Liu K.C., Chen C.H., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2785 (1994).
5. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л. и др. *Квантовая электроника*, **39**, 342 (2009).
6. Venugopal Rao S., Narayana Rao D., Akkara J.A., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 491 (1998).

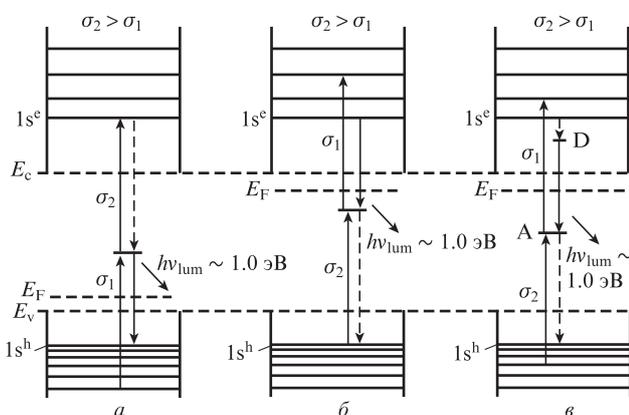


Рис.6. Схемы переходов, объясняющие эффект обратного насыщающегося поглощения; E_F – энергия Ферми; E_c , E_v – границы зоны проводимости и валентной зоны в объемном материале соответственно; D, A – донорный и акцепторный уровни.

7. Wang J., Blau W.J. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **11**, 024001 (2009).
8. Liberman V., Sworin M., Kingsborough R.P., et al. *J. Appl. Phys.*, **113**, 053107 (2013).
9. Sun Y.-P., Riggs J.E., Rollins H.W. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 77 (1999).
10. Sun Y.-P., Rings J.E., Henbest K.B., et al. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.*, **9**, 481 (2000).
11. Muller O., Dengler S., Ritt G., et al. *Appl. Opt.*, **52**, 139 (2013).
12. Martin R.B., Di X., Lei Zh., et al. *Opt. Mater.*, **29**, 788 (2007).
13. Сидоров А.И. *ЖТФ*, **76**, 136 (2006).
14. Миличко В.А., Дзюба В.П., Кульчин Ю.Н. *Квантовая электроника*, **43**, 567 (2013).
15. Борщ А.А., Старков В.Н., Волков В.И. и др. *Квантовая электроника*, **43**, 1122 (2013).
16. Scalisi A.A., Compagnini G., Urso L., et al. *Appl. Surf. Sci.*, **226**, 237 (2004).
17. Сидоров А.И. *Оптический журн.*, **69**, 7 (2002).
18. Михеева О.П., Сидоров А.И. *Оптический журн.*, **68**, 115 (2001).
19. Михеева О.П., Сидоров А.И. *ЖТФ*, **74**, 77 (2004).
20. Байдуллаева А., Власенко А.И., Мозоль П.Е. и др. *ФТП*, **38**, 529 (2004).
21. Ганеев Р.А., Ряснинский А.И., Усманов Т. *ФТТ*, **45**, 198 (2003).
22. Багров И.В., Желваков А.П., Сидоров А.И. *Письма в ЖТФ*, **27**, 26 (2001).
23. Nevejina-Sturhan A., Werhahn O., Siegner U. *Appl. Phys. B*, **74**, 553 (2002).
24. Sharma D., Gaur P., Malik V.P., et al. *Opt. Photon. J.*, **2**, 98 (2012).
25. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Новиков П.В. и др. *Оптический журн.*, **76**, 68 (2009).
26. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Латышев А.Н., Стаселько Д.И. *Оптика и спектроскопия*, **103**, 497 (2007).
27. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Kosyakova E.A., et al. *Phys. B. Condense. Mater.*, **404**, 5013 (2009).
28. Иевлев В.М., Латышев А.Н., Овчинников О.В. и др. *Докл. РАН*, **409**, 756 (2006).
29. Овчинников О.В., Воробьёва Р.П., Евлев А.Б. и др. *ЖПС*, **73**, 592 (2006).
30. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Латышев А.Н. и др. *Квантовая электроника*, **40**, 490 (2010).
31. Овчинников О.В., Латышев А.Н., Смирнов М.С. и др. *Оптика и спектроскопия*, **114**, 603 (2013).
32. Bolotin I.L., Asunskis D.J., Jawaid A.M., et al. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16257 (2010).
33. Долотов С.М., Колдунов Л.М., Колдунов М.Ф. и др. *Квантовая электроника*, **42**, 39 (2012).
34. Михеева О.П., Сидоров А.И. *Письма в ЖТФ*, **30**, 16 (2004).
35. Venkatram N., Narayana Rao D., Akundi M.A. *Opt.Express*, **13**, 867 (2005).
36. Venkatram N., Sai Santosh Kumar R., Narayana Rao D. *J. Appl. Phys.*, **100**, 074309 (2006).
37. Kurian P.A., Vijayan C., Sathiyamoorthy K., et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 561 (2007).
38. Sahyun M.R.V., Hill S.E., Serpone N., et al. *J. Appl. Phys.*, **79**, 8030 (1996).
39. Aleali H., Sarkhosh L., Karimzadeh R., et al. *Phys. Stat.Sol. B*, **248**, 680 (2011).
40. Karimzadeh R., Aleali H., Mansour N. *Opt. Commun.*, **284**, 2370 (2011).
41. Han M.Y., Huaung W., Chew C.H., et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1884 (1998).
42. Ouyang Q, Di X., Lei Zh., et al. *Phys. Chem. Chem Phys.*, **15**, 11048 (2013).
43. Днепровский В.С., Жуков Е.А., Козлова М.В. и др. *ФТТ*, **52**, 1809 (2010).
44. Reye H., Schmalzried H. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **128**, 93 (1989).
45. Горбачев В.В. *Полупроводниковые соединения* (М: Металлургия, 1980, с. 12).
46. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др. *ФТП*, **49**, 385 (2015).
47. Lin Sh., Feng Y., Wen X., et al. *Phys. Chem. C*, **119**, 867 (2015).
48. Yang H.-Y., Zhao Y.-W., Zhang Zh.-Y., et al. *Nanotechnol.*, **24**, 055706 (2013).
49. Peng J., Zhu Ch.-N., Zhang Zh.-L., et al. *Biomater.*, **33**, 5130 (2012).
50. Lu X., Li L., Zhang W., Wang C. *Nanotechnol.*, **16**, 2233 (2005).
51. Zhang Y., Hong G., Zhang Ye., et al. *ACS Nano*, **6**, 3695 (2012).
52. Chen R., Nuhfer N. T., Moussa L., et al. *Nanotechnol.*, **19**, 455604 (2008).
53. Peng J., Zhu Ch.-N., Zhang Zh.-L., et al. *Biomater.*, **33**, 5130 (2012).
54. Wang Ch., Wang Y., Xu L., et al. *Small*, **8**, 3137 (2012).
55. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др. Патент РФ на изобретение №2538262 от 10.01.2015.
56. Венгерович Р.Д., Москалюк А.В., Ярема С.В. *ФТТ*, **49**, 13 (2007).
57. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Латышев А.Н. и др. *Теор. exper. химия*, **48**, 48 (2012).
58. Sutherland R.I. *Handbook of Nonlinear Optics* (New York: Marcel Dekker Inc., 1996).
59. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M., Said A.A., et al. *Progr. Crystal Growth Charact.*, **27**, 279 (1993).
60. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M. *Characterization Techniques and Tabulation for Organic Nonlinear Materials* (New York: Marcel Dekker Inc., 1998, p.655).
61. Bruhwiler D., Leiggenger C., Glaus S., et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3770 (2002).
62. Zhang Y., Liu Y., Chen X., et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4918 (2014).
63. Hutchings D.C., Sheik-Bahae M., Hagan D.J., et al. *Opt. Quantum Electron.*, **24**, 1 (1992).
64. Gilman J.M.A., Hamnett A., Batchelor R.A. *Phys. Rev. B*, **46**, 1363 (1992).
65. Boughalmi R., Boukhachem A., Gaied I., et al. *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, **16**, 1584 (2013).
66. Jupond P. *Helvetica Phys. Acta*, **32**, 567 (1959).
67. Jadhav U.M., Gosavi S.R., Patel S.N., et al. *Arch. Phys. Res.*, **2**, 27 (2011).
68. Grozdanov I. *Appl. Surf. Sci.*, **84**, 325 (1995).
69. Wagner C. J. *Chem. Phys.*, **21**, 1819 (1953).
70. Nasrallah T. B., Dlala H., Amlouk M., et al. *Synthetic Metals*, **151**, 225 (2005).