10

Усиление нелинейно-оптического отклика тонкопленочных полимерных композиций на основе квантовых точек Ag_2Se

© А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Р.А. Ганеев, И.Г. Гревцева, К.С. Чирков, С.В. Асланов, А.В. Сорокин, М.С. Лавлинская

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

e-mail: andzv92@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2026 г.
В окончательной редакции 02.04.2026 г.
Принята к публикации 02.04.2026 г.

Разработана методика и реализованы образцы тонкопленочных (30 μm) композитов гидрофильных и гидрофобных коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2Se в полимере поли(2-диметиламино)этилметакрилате, обладающих нелинейно-оптическим откликом. Методом Z-сканирования обнаружено усиление нелинейного поглощения и рефракции импульсов второй гармоники (532 nm) Nd^{3+}:YAG-лазера длительностью 10 ns и 70 ps при переводе КТ Ag_2Se из коллоидного раствора в полимерную матрицу поли(2-диметиламино)этилметакрилата. Затемнение пленочного образца КТ Ag_2Se в 5.2 раза позволяет предположить возможность использования полимерного композита на основе КТ Ag_2Se, покрытых олеиновой кислотой, для полностью оптической модуляции вблизи длины волны зондирования (532 nm).

Ключевые слова: квантовые точки Ag_2Se, нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, Z-сканирование, наведенное поглощение, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/OS.2026.09.63821.9280-26

Введение

Одним из актуальных направлений фотоники и оптоинформатики является разработка систем полностью оптической обработки сигналов для нового поколения вычислительных и инфокоммуникационных устройств [1–4]. В связи с этим возрастает интерес к созданию новых материалов, обеспечивающих активное управление амплитудой, фазой, поляризацией и мощностью сигнального излучения дополнительным лазерным пучком [5,6]. Для решения подобного рода задач интерес представляет использование эффектов нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов, низкий порог наступления которых имеет практически важное значение [7]. Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) имеют высокий потенциал для реализации материалов с управляемыми нелинейно-оптическими свойствами [8,9]. Несомненными достоинствами использования КТ являются оптическая однородность коллоидного раствора и возможность усиления нелинейно-оптического отклика за счет квантового ограничения экситонов [10]. Размерный эффект в энергетическом спектре состояний КТ, а также возможность управления концентрацией и энергетикой примесных (локализованных) состояний в КТ открывает возможности для установления оптимальных условий наступления оптических нелинейностей накопительного характера, таких как резонансное двухфотонное возбуждение, насыщение поглощения (saturable absorption, SA), обратное насыщение поглощения (reverse saturable absorption, RSA), нелинейное преломление за счет эффекта заполнения состояний (band filling) в КТ [11,12]. Использование резонансных состояний позволяет снизить порог наступления оптических нелинейностей и избежать лазерной деструкции применяемого материала. При этом на первой стадии создания полностью оптического модулятора исследуют параметры нелинейно-оптического отклика нового материала. Наибольшее распространение получили методики Z-сканирования и накачки-зондирования (pump-probe). Первая позволяет непосредственно установить коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции [13], а вторая — динамику, спектральные параметры и механизмы формирования нелинейно-оптического отклика, рабочие длины волн [14].

Для большинства приложений особенно в оптоэлектронике и оптоинформатике непосредственное применение коллоидных растворов КТ затруднительно. Поэтому важное значение имеет возможность создания твердых тонкопленочных композитов типа „полимер-КТ“ [15,16]. Несмотря на успешные попытки создания полимерных композитов на основе КТ, проявляющих нелинейно-оптические свойства, остаются невыясненными окончательно универсальные закономерности трансформации наблюдаемых нелинейно-оптических эффектов и значений соответствующих характеристик при переходе от коллоидного раствора к твердой матрице (стекло, полимер). Для системных исследований важное значение имеет и выбор полимера, его универсальность для гидрофильных и гидрофобных коллоидных растворов. Одним из таких модельных полимеров может быть акриловый полимер поли(2-диметиламино)этилметакрилат

(PDMAEMA) (структурная формула приведена на врезке рис. 1). Высокая оптическая однородность тонких пленок этого полимера, а также амфифильность его отдельных фрагментов открывают возможности для подробного анализа эффектов усиления и подавления оптических нелинейностей в широком диапазоне размеров КТ, достигаемых в рамках разных условий синтеза и пассивации интерфейсов.

В качестве наполнителя определенный интерес представляют коллоидные КТ Ag_2Se. Их нелинейно-оптические свойства изучены в существенно меньшей степени, чем близкие по структуре и свойствам КТ PbS и Ag_2S и др. Имеется лишь незначительное количество работ, посвященных рассмотрению нелинейно-оптических эффектов в КТ Ag_2Se [17,18]. Методом Z-сканирования установлены нелинейное поглощение и рефракция лазерных импульсов с длиной волны 800 nm, длительностью 130 fs и частотой следования 76 MHz при мощностях около 1 MW для коллоидных растворов КТ Ag_2Se, синтезированных в олеиновой кислоте [17]. Для гидрофильных коллоидных растворов КТ Ag_2Se обнаружено нелинейное поглощение, а также нелинейная рефракция (дефокусировка) в поле импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm) длительностью 10 ns и энергией 0.06 mJ [19]. На основе сопоставления экспериментальных закономерностей в нелинейно-оптическом отклике и спектральных свойств КТ Ag_2Se/2MPA сделано заключение о том, что наиболее вероятна реализация RSA в результате экситонного перехода в оптическом поглощении, захвата одного из носителей в ловушку с последующим возбуждением этого носителя при фотоионизации примесного центра. При этом уровни центров рекомбинационной люминесценции по данным [19] в процессе RSA не участвуют. Нелинейная рефракция объяснена эффектом изменения заселенности локализованных состояний, вызванных как нестехиометрией соединения, так и оборванными связями на интерфейсах КТ. В свою очередь анализ динамики распада наведенного поглощения в области 720–800 nm при зондировании импульсами длительностью 250 fs и длиной волны 515 nm (вторая гармоника волоконного иттербиевого лазера) показал возможность применения коллоидного раствора гидрофильных КТ Ag_2Se для создания полностью оптических модуляторов [20]. Помимо этого, в работе [21] продемонстрирована возможность использования пленочной структуры, содержащей КТ Ag_2Se, для пассивной модуляции добротности лазерных импульсов, демонстрирующей насыщение поглощения в области 1030 nm (первая гармоника волоконного иттербиевого лазера). Таким образом, анализ трансформации наблюдаемых нелинейно-оптических эффектов и значений характеристик соответствующих эффектов при переходе от коллоидного раствора КТ Ag_2Se к тонкопленочному полимерному композиту актуален и открывает возможности для технических реализаций конкретных активных элементов устройств фотоники и оптоинформатики.

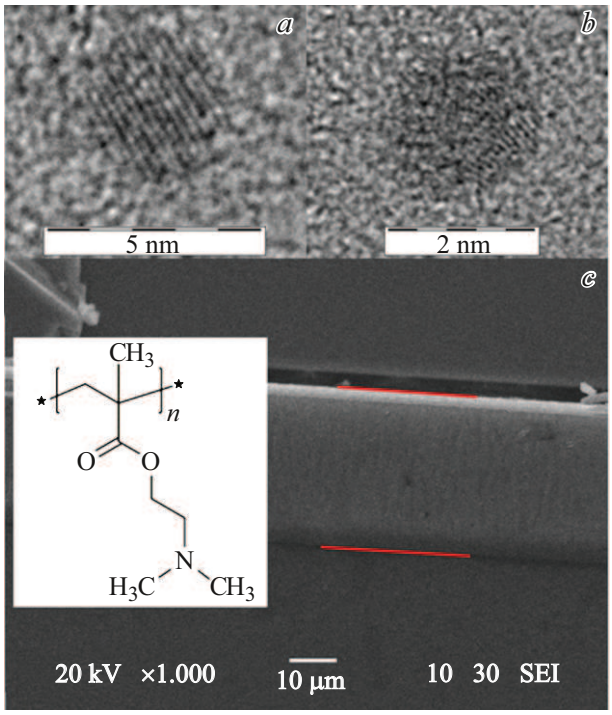


Рис. 1. Структурные свойства исследуемых КТ: ПЭМ высокого разрешения КТ Ag_2Se/NDM (*a*), КТ Ag_2Se/2MPA (*b*) и СЭМ-изображения тонкой пленки композита КТ Ag_2Se–PDMAEMA (*c*). На врезке представлена структурная формула полимера PDMAEMA.

Целью настоящей работы было установление закономерностей нелинейно-оптического отклика тонкопленочных композитов на основе гидрофобных и гидрофильных коллоидных КТ Ag_2Se и поли(2-диметиламино)этилметакрилата методом Z-сканирования в поле импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазеров ($\lambda = 532$ nm) длительностью 70 ps и 10 ns.

Методики синтеза образцов

Гидрофобные коллоидные КТ Ag_2Se, покрытые додекантиолом (NDM), синтезировали в 1-октадецене в присутствии олеиламина (далее КТ Ag_2Se/NDM). Для этого 170 mg $AgNO_3$ смешивали с 3 ml 1-додекантиола, 10 ml олеиламина и 5 ml 1-октадецена. Смесь нагревали до 100 °C в атмосфере азота и выдерживали 15 min. Затем 16 mg селена растворяли в смеси 3 ml додекантиола и 5 ml олеиламина при температуре 100 °C, охлаждали до комнатной температуры и впрыскивали в раствор нитрата серебра. Далее производили термообработку коллоида при температуре 100 °C в течение 20 min. Готовые КТ Ag_2Se очищали от продуктов реакции центрифугированием и растворяли в гидрофобном толуоле.

Гидрофильные коллоидные КТ Ag_2Se, пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой (Ag_2Se/2MPA), получали при комнатной температуре в рамках методи-

ки водного синтеза. В качестве прекурсоров использовали Ag/2MPA и Na_2SeSO_3. Соотношение концентраций $[AgNO_3]$ и [2MPA] составляло 1:2, чтобы исключить формирование нанокристаллов сложного состава типа $Ag_2S_xSe_{1-x}$. Раствор Na_2SeSO_3 покапельно добавляли к раствору Ag^+/2MPA до достижения соотношения концентраций [Ag]:[Se], равного 1:0.2. Для конечного раствора pH составлял 10.

Синтез полимера PDMAEMA осуществляли в колбе Шленка в атмосфере аргона. Для этого растворяли 8 ml ($4.8 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-диметиламиноэтилметакрилата (DMAEMA) в 32 ml диметилформамида (DMF) и трижды дегазовали. Далее вносили 0.079 g ($4.8 \cdot 10^{-4}$ mol) инициатора азобисизобутиронитрила (AIBN). После полного растворения инициатора (AIBN) реактор выдерживали при 60 °C в течение 5 h. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры (25 °C) и осаждали ацетоном. Полученный осадок растворяли в дистиллированной воде, после чего диализовали через мембрану (3.5 kDa). Из полученного раствора PDMAEMA выделяли лиофилизацией.

Для создания полимерной композиции PDMAEMA растворяли в 5 ml толуола. В этот раствор вносили раствор КТ в толуоле. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком частотой 60 kHz (10 min) для равномерного перемешивания компонентов. Затем ее наносили на стеклянную подложку при комнатной температуре. После полного испарения толуола нанесенный слой полимера накрывали вторым стеклом и сжимали при температуре 60 °C до достижения требуемой толщины пленки. Толщину пленки ограничивали вольфрамовой проволокой толщиной 30 μm, которую помещали между двумя стеклами. Формирование композитов гидрофильных КТ осуществляли аналогично, но с применением водных растворов полимера и КТ Ag_2Se.

Структурная и спектральная аттестация исследуемых образцов

Структурные исследования образцов КТ, установленные с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 120 kV, показали формирование ансамблей нанокристаллов. Анализ полученных ПЭМ-изображений коллоидных КТ Ag_2Se/2MPA и Ag_2Se/NDM позволил установить средний размер КТ: Ag_2Se/2MPA около 2.0–2.5 nm, для КТ Ag_2Se/NDM — 2.2–2.5 nm. При этом дисперсия по размеру в обоих случаях составила 20–30 %. ПЭМ-изображения высокого разрешения, полученные на JEM 2100 (JEOL, Япония) (рис. 1, *a, b*), демонстрировали картину электронной дифракции от плоскостей низкотемпературной орторомбической фазы Ag_2Se (пространственная группа $P2_12_12_1$) [22].

Толщина пленки была установлена с помощью СЭМ-микроскопа JSM-6510LV (JEOL, Япония) и составила 30 μm (рис. 1, *c*). Образцом сравнения для пленочных композитов служил коллоидный раствор в 1 mm кварцевой кювете, в котором количество КТ Ag_2Se, приходящихся на площадь лазерного пучка, было таким же, как в полимерной плёнке. Растворители коллоидных КТ (вода и толуол) не демонстрировали нелинейно-оптического отклика в условиях наших экспериментов.

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения двух типов КТ (гидрофобных Ag_2Se/NDM и гидрофильных Ag_2Se/2MPA), записанные для коллоидных растворов (sol) и тонкой пленки композита „КТ Ag_2Se-полимер PDMAEMA“ с помощью спектрометров USB2000+XR (OceanOptics, США) в видимой области.

В спектре поглощения образцов коллоидных растворов КТ Ag_2Se/NDM и Ag_2Se/2MPA отмечено заметное оптическое поглощение в области, соответствующей длине волны зондирующих импульсов (532 nm). Для КТ Ag_2Se/2MPA наблюдали также ярко выраженный экситонный переход в области 620–640 nm. При этом в длинноволновой части спектра поглощения отмечали крыло в области 700–800 nm, обусловленное, по-видимому, переходами как в наиболее крупных нанокристаллах, так и примесным поглощением в мелких нанокристаллах. Внесение КТ Ag_2Se/NDM и Ag_2Se/2MPA в PDMAEMA не приводило к значительному росту оптической плотности в области 532 nm по сравнению с аналогичными спектрами коллоидных растворов. Однако для пленочных образцов композитов „КТ Ag_2Se/2MPA-PDMAEMA“ исчезла экситонная структура в спектре поглощения, наблюдавшаяся в коллоидных растворах КТ Ag_2Se/2MPA. В области 700–1000 nm увеличивалась оптическая плотность, что свидетельствует о росте эффективности переходов в локализованных состояниях, возникающих на интерфейсах вследствие взаимодействия функциональных групп PDMAEMA, молекул пассиватора 2MPA и оборванных связей нанокристаллов Ag_2Se.

Спектры люминесценции КТ Ag_2Se/NDM и Ag_2Se/2MPA оказались более чувствительными к переходу от коллоидного раствора к полимеру. На рис. 2, *c, d* приведены соответствующие спектры люминесценции, записанные с помощью спектрофлуориметра на базе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) и фотодиода PDF10C (Thorlabs, США) при комнатной температуре. Люминесценцию возбуждали лазерным диодом с длиной волны излучения 462 nm.

Тенденции изменений спектров люминесценции КТ Ag_2Se/NDM и Ag_2Se/2MPA при внесении в полимер PDMAEMA оказались разными. Для гидрофобных КТ Ag_2Se/NDM наблюдали значительно сдвинутую в длинноволновую область относительно края поглощения полосу свечения с максимумом при 1350 nm, что указывает на ее рекомбинационный характер. При этом для полимерной пленки характерно существенное снижение интенсивности фотолюминесценции при 880 nm (более чем в 80 раз), предположительно имеющей экситонный характер [22]. Такая спектральная особенность указывает

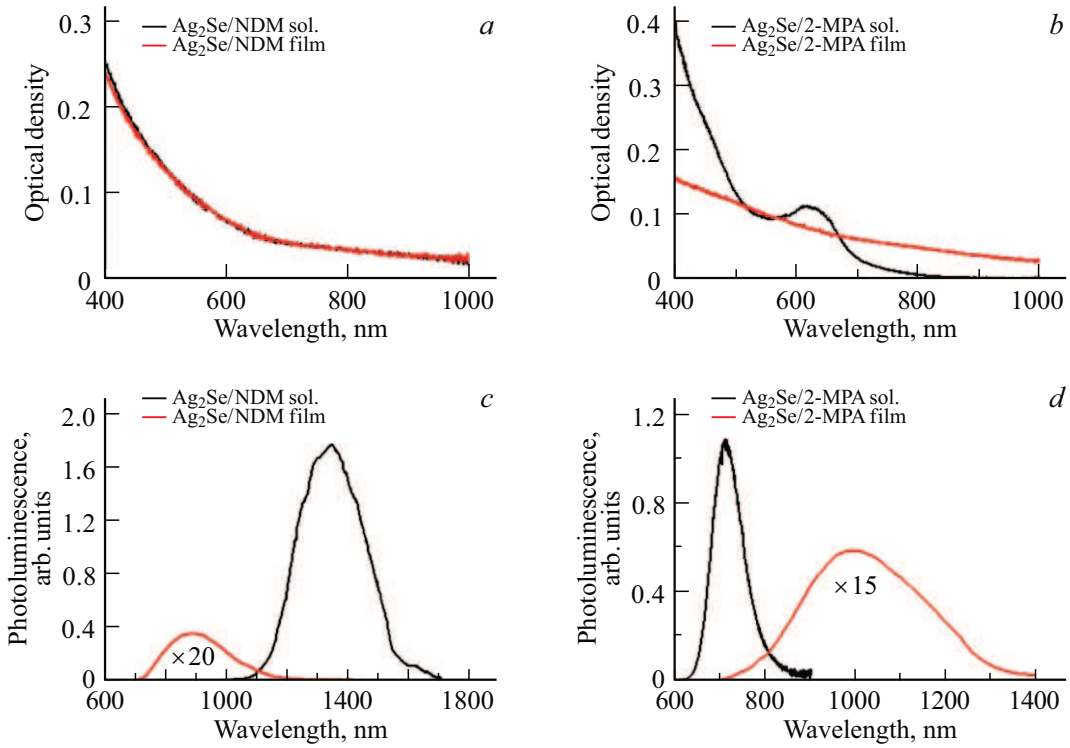


Рис. 2. Спектры поглощения (*a, b*) и люминесценции (*c, d*) гидрофобных КТ Ag_2Se/NDM и гидрофильных КТ Ag_2Se/2MPA в коллоидном растворе (sol) и в тонкой полимерной (PDMAEMA) пленке (film).

на увеличение качества пассивации интерфейсов КТ за счет взаимодействия с активными функциональными группами PDMAEMA.

Для гидрофильных коллоидных растворов КТ Ag_2Se/2MPA наблюдали полосу люминесценции с максимумом при 715 nm, полушириной 0.19 eV и стоксовым сдвигом в пределах 0.2 eV, которая, по-видимому, вызвана излучательной аннигиляцией экситона. Для тонкопленочных образцов композитов „КТ Ag_2Se/2MPA-PDMAEMA“, наоборот, наблюдали длинноволновое смещение пика свечения к 980–1000 nm и уменьшение интенсивности в 30 раз. Это смещение указывает на изменение характера свечения с экситонного на рекомбинационный [23] и может быть обусловлено изменением структуры интерфейсов КТ и возникновением эффективных каналов захвата носителей заряда, определяющих тушение экситонного свечения при создании пленочных образцов композитов. Контрольное измерение фотолюминесценции в пленках и растворах, содержащих все компоненты, кроме КТ, не позволило зафиксировать фотолюминесценцию в видимой и ближней ИК-областях в условиях наших экспериментов.

Нелинейно-оптические свойства КТ

Исследования нелинейно-оптических свойств проводили методом Z-сканирования [24]. Использовали вторую гармонику (532 nm) Nd^{3+}:YAG-лазеров: LS-2132UTF (LOTIS TII) с длительностью импульсов 10 ns, LS-2151 (LOTIS TII) с длительностью импульсов 70 ps. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 30 cm. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 μm для наносекундных лазерных импульсов и 80 μm для пикосекундных, частота повторения лазерных импульсов 5 Hz. Z-сканирование проводили при энергиях зондирующих импульсов, изменяющихся в пределах от 1.2 до 17 μJ для 10 ns импульсов и от 1.2 до 6.2 μJ для 70 ps. В этом диапазоне энергий не возникал оптический пробой полимерной пленки. Энергию в импульсе контролировали измерителем мощности и энергии PM100USB с детектором ES111C (Thorlabs).

Для экспериментов использовали тонкие полимерные пленки, имеющие оптическую плотность 0.1 на длине волны зондирующего излучения (532 nm). В свою очередь, коллоидный раствор КТ Ag_2Se/NDM разбавляли в толуоле, а КТ Ag_2Se/2MPA — в воде до оптической плотности 0.1 на длине волны 532 nm. Как толуол, так и пленка PDMAEMA без КТ в условиях эксперимента не демонстрировали нелинейного отклика.

Измеряемым параметром был коэффициент нормализованного пропускания, представляющий собой отношение коэффициента пропускания образца в точке с координатой z ($T_{\text{measure}}(z)$) к коэффициенту пропускания образца в линейном режиме при низкой интенсивности, который регистрируется вдали от фокуса

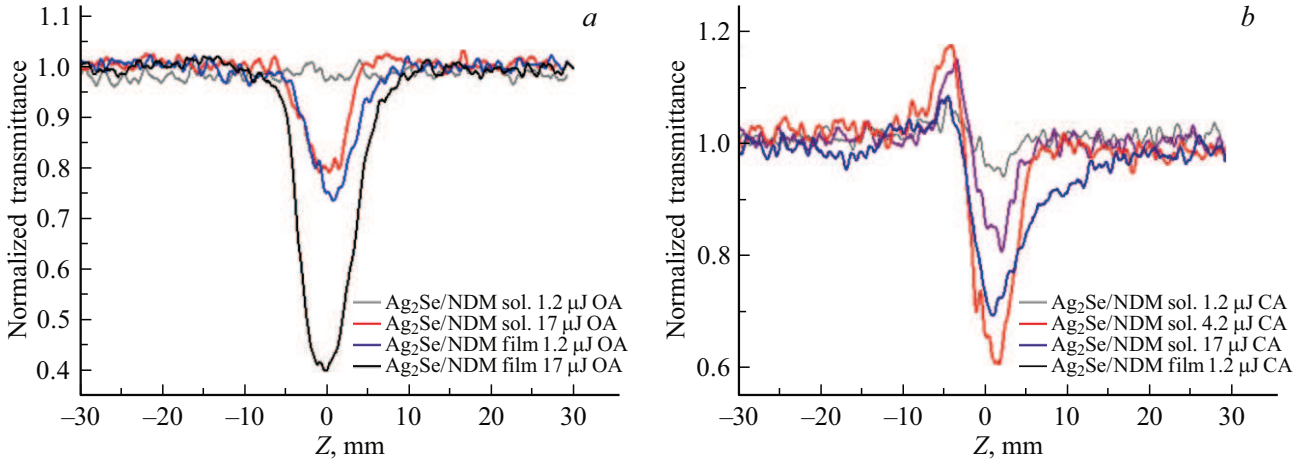


Рис. 3. Z-сканы для гидрофобных коллоидных растворов и тонкопленочных полимерных (PDMAEMA) композитов КТ Ag_2Se/NDM, записанные в поле 10 ns лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm) при разных энергиях и одинаковой оптической плотности. Открытая апертура (a), закрытая (b).

($T_{\text{measure}}(z \to \infty)$):

$$T = T_{\text{measure}}(z)/T_{\text{measure}}(z \to \infty).$$

На рис. 3, a приведены Z-сканы для гидрофобных коллоидных растворов и тонкопленочных полимерных композитов КТ Ag_2Se/NDM, записанные на установке в геометрии с открытой апертурой (OA) поле 10 ns лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm). В Z-сканах для коллоидных растворов КТ Ag_2Se/NDM наблюдали характерный для нелинейного поглощения провал вблизи фокальной плоскости, хорошо заметный только при максимальных значениях энергии импульса 17 μJ. Исследуемые тонкопленочные образцы композитов „КТ Ag_2Se/NDM-PDMAEMA“ демонстрировали заметное нелинейное поглощение, возникающее уже при минимальных значениях энергии зондирующего импульса 4.2 μJ (рис. 3, a). С ростом энергии импульса наблюдали усиление спада нормализованного пропускания в фокальной плоскости на 0.6. Таким образом, оказалось, что провал в нормализованном пропускании для коллоидного раствора и полимерной пленки одинаков для значений энергий возбуждающих импульсов 17 и 4.2 μJ соответственно.

При использовании установки в геометрии с закрытой апертурой (CA) в Z-сканах для коллоидных растворов КТ Ag_2Se/NDM обнаружен характерный для нелинейной рефракции профиль, представляющий собой несимметричные относительно фокальной плоскости собирающей линзы ($z = 0$) максимум (перед фокальной плоскостью) и минимум (за фокальной плоскостью), обусловленный нелинейной рефракцией (дефокусировкой) (рис. 3, b). Отмечали усиление дефокусировки более чем в 2 раза с ростом энергии импульса от 1.2 до 17 μJ, сопровождающееся нарастанием вклада в картину Z-сканирования от нелинейного поглощения. При переводе КТ Ag_2Se/NDM из коллоидного раствора в полимерную пленку эффект дефокусировки был сильнее, чем в коллоидном растворе при той же энергии импульса.

При уменьшении длительности импульса до 70 ps при сопоставимой плотности энергии в импульсе нелинейное поглощение в Z-скане, записанном в геометрии OA, изменялось незначительно для коллоидного раствора, что свидетельствует в пользу накопительного характера этой нелинейности (рис. 4, a). При реализации двухфотонного поглощения эффект должен увеличиваться с ростом напряженности падающего на образец электромагнитного поля. С ростом энергии импульса от 1.2 до 2.8 μJ величина провала в нормализованном пропускании вблизи фокальной плоскости увеличивалась с 0.05 до 0.9.

В Z-сканах, записанных в геометрии CA при использовании 70 ps импульсов, для коллоидных растворов КТ Ag_2Se/NDM и для тонких полимерных пленок наблюдали разный знак нелинейной рефракции. Профиль Z-скана для раствора КТ представлял собой несимметричные относительно фокальной плоскости собирающей линзы ($z = 0$) минимум (перед фокальной плоскостью) и максимум (за фокальной плоскостью), характерные для фокусировки (рис. 4, b). При переводе КТ Ag_2Se/NDM из коллоидного раствора в полимерную пленку знак нелинейной рефракции изменялся. Фиксировали Z-скан, характерный для дефокусировки на фоне нелинейного поглощения.

Для гидрофильных коллоидных растворов и тонкопленочных полимерных композитов „КТ Ag_2Se/2MPA-PDMAEMA“ Z-сканы, записанные в поле 10 ns (слева) и 70 ps (справа) лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm) при разных энергиях и одинаковой оптической плотности приведены на рис. 5. Для импульсов наносекундной длительности заметный сигнал отмечали для энергии импульсов 6.2 μJ в коллоидном растворе КТ при его полном отсутствии при энергии 2.8 μJ.

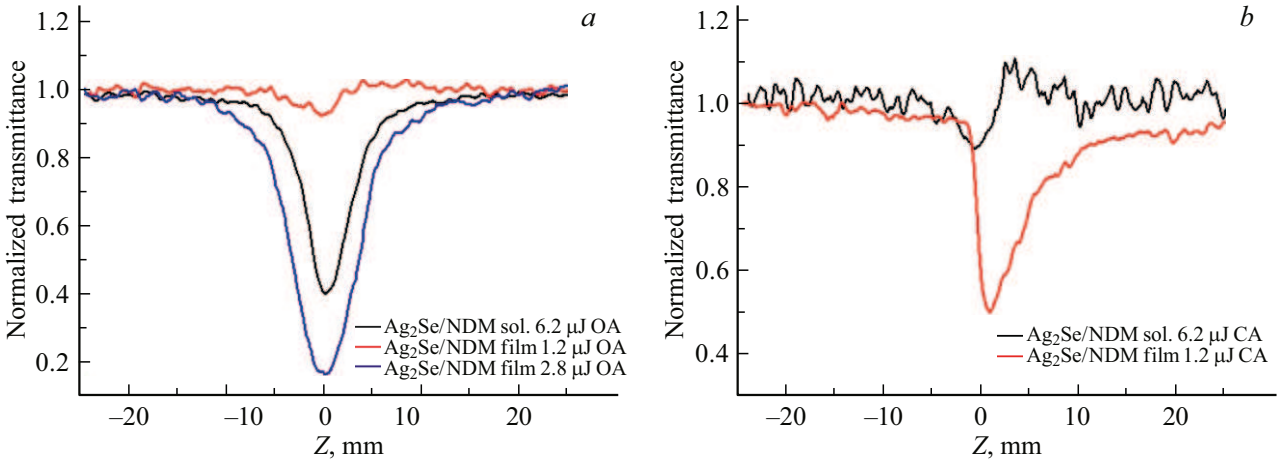


Рис. 4. Z-сканы для гидрофобных коллоидных растворов и тонкопленочных полимерных (PDMAEMA) композитов КТ Ag_2Se/NDM, записанные в поле 70 ps лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm) при разных энергиях и одинаковой оптической плотности. Открытая апертура (*a*), закрытая (*b*).

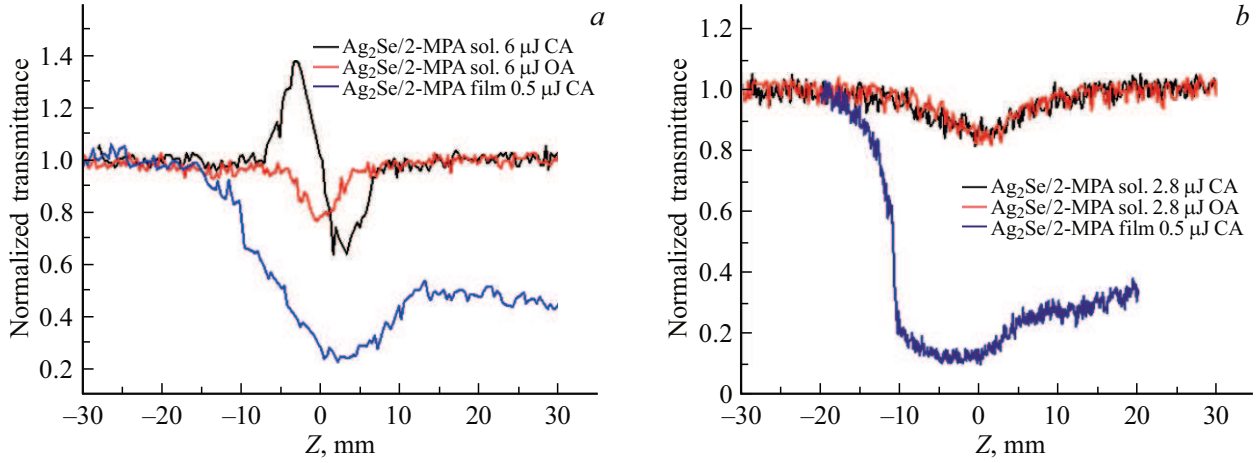


Рис. 5. Z-сканы для гидрофильных коллоидных растворов и тонкопленочных полимерных (PDMAEMA) композитов КТ Ag_2Se/2MPA, записанные в поле 10 ns (*a*) и 70 ps (*b*) лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG-лазера (532 nm) при разных энергиях и одинаковой оптической плотности.

Для коллоидных растворов КТ Ag_2Se/2MPA в Z-сканах, записанных в поле 10 ns импульсов, наблюдали аналогичные для КТ Ag_2Se/NDM зависимости: в геометрии ОА — нелинейное поглощение, в геометрии СА — дефокусировку и нелинейное поглощение. В поле 70 ps (справа) лазерных импульсов второй гармоники Nd^{3+}:YAG (532 nm) для коллоидных растворов характерно слабое нелинейное поглощение.

При переводе КТ Ag_2Se/2MPA из коллоидного раствора в полимерную пленку обнаружена фотодеградация композита под воздействием зондирующих лазерных импульсов в эксперименте с Z-сканированием. На фоне формирующегося мощного профиля обратного насыщенного поглощения за фокальной плоскостью линзы отсутствовала ветвь, характерная для восстановления к единице уровня нормализованного пропускания. При этом возникало необратимое почернение образца в месте воздействия лазерного импульса.

Обсуждение результатов

Определение коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции выполняли аппроксимацией экспериментальных Z-сканов теоретической кривой, описываемой выражением [25]

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

здесь $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$, $k = 2\pi/\lambda$, w_0 — радиус пучка на уровне $1/e^2$ пространственного распределения интенсивности в фокальной плоскости, λ — длина волны излучения, $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{ef}$ и $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{ef}/2$ — параметры,

Сводная таблица экспериментально полученных коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции

Энергия и длительность импульса	Ag_2Se/NDM раствор	Ag_2Se/NDM пленка	Ag_2Se/2MPA раствор
$17\,\mu$J, 10 ns	$\beta = 1.2 \cdot 10^{-8}$ cm/W	$\beta = 2.1 \cdot 10^{-8}$ cm/W	
$4.2\,\mu$J, 10 ns	$\beta = 1.0 \cdot 10^{-11}$ cm/W	$\beta = 1.0 \cdot 10^{-8}$ cm/W	
$1.2\,\mu$J, 10 ns	$\gamma = -0.80 \cdot 10^{-12}$ cm^2/W	$\gamma = -2.50 \cdot 10^{-12}$ cm^2/W	
$6.2\,\mu$J, 70 ps	$\beta = 7.0 \cdot 10^{-11}$ cm/W $\gamma = 1.50 \cdot 10^{-15}$ cm^2/W		
$1.2\,\mu$J, 70 ps		$\beta = 1.9 \cdot 10^{-9}$ cm/W $\gamma = -13 \cdot 10^{-15}$ cm^2/W	
$6\,\mu$J, 10 ns			$\beta = 9.5 \cdot 10^{-10}$ cm/W $\gamma = -2.0 \cdot 10^{-14}$ cm^2/W
$2.8\,\mu$J, 70 ps			$\beta = 3.4 \cdot 10^{-10}$ cm/W $\gamma < 2.0 \cdot 10^{-16}$ cm^2/W

описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки (эти параметры соответствуют нелинейному преломлению и нелинейному поглощению соответственно), γ — нелинейный показатель преломления, β — коэффициент нелинейного поглощения, I_0 — интенсивность лазерного излучения в перетяжке, $L_{\text{ef}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ — эффективная толщина образца, α — коэффициент линейного поглощения, L — толщина образца.

Коэффициенты нелинейного поглощения β для КТ Ag_2Se/NDM в коллоидном растворе и пленочном композите составили соответственно $1.2 \cdot 10^{-8}$ и $2.1 \cdot 10^{-8}$ cm/W для энергии зондирующих импульсов $17\,\mu$J длительностью 10 ns. При уменьшении энергии импульса до $4.2\,\mu$J значение коэффициента нелинейного поглощения β в случае коллоидного раствора составило $1 \cdot 10^{-11}$ cm/W, а в тонкой пленке уменьшилось в 2 раза до $1.0 \cdot 10^{-8}$ cm/W. Отмечен рост в 3.1 раза значения коэффициента нелинейной рефракции γ с $-0.80 \cdot 10^{-12}$ до $-2.50 \cdot 10^{-12}$ cm^2/W при переводе КТ Ag_2Se/NDM из коллоидного раствора в полимерный композит для энергий зондирующих импульсов $1.2\,\mu$J. Сводные данные по коэффициентам нелинейного поглощения и нелинейной рефракции приведены в таблице.

Для 70 ps зондирующих импульсов ($6.2\,\mu$J) коэффициенты нелинейного поглощения и рефракции для раствора КТ составили $7.0 \cdot 10^{-11}$ cm/W и $1.50 \cdot 10^{-15}$ cm^2/W соответственно. Тонкопленочный композит „КТ Ag_2Se/NDM-PDMAEMA“ при зондировании импульсами с энергией $1.2\,\mu$J дает значения коэффициентов нелинейного поглощения $\beta = 1.9 \cdot 10^{-9}$ cm/W и рефракции $\gamma = -13.0 \cdot 10^{-15}$ cm^2/W. Таким образом, коэффициент нелинейного поглощения увеличивается в 27 раз, а коэффициент нелинейной рефракции — в 8.7 раза при переходе от коллоидного раствора к тонкопленочному композиту.

В случае гидрофильного раствора КТ Ag_2Se/2MPA в поле 10 ns ($6\,\mu$J) коэффициенты нелинейного поглощения и рефракции составили $\beta = 9.5 \cdot 10^{-10}$ cm/W и $\gamma = -2.0 \cdot 10^{-14}$ cm^2/W соответственно и оказались на два порядка ниже, чем у КТ Ag_2Se/NDM в коллоидном растворе. В поле 70 ps ($2.8\,\mu$J) импульсов коэффициент нелинейного поглощения для коллоидного раствора составил $\beta = 3.4 \cdot 10^{-10}$ cm/W, а коэффициент нелинейной рефракции $\gamma < 2 \cdot 10^{-16}$ cm^2/W.

Поскольку для 10 ns лазерных импульсов знак нелинейной рефракции, как для гидрофильных, так и гидрофобных КТ, совпадает со знаком тепловой нелинейной рефракции, нами осуществлена оценка расстояния между пиком и впадиной (ΔZ_{pv}) на Z-сканах. Оно близко к 0.5 cm. Это расстояние, по данным работы [26], позволяет отнести наблюдаемую дефокусировку лазерного излучения к эффекту нетепловой природы. В случае тепловой рефракции ΔZ_{pv} должно быть близко к $1.2z_0$, где z_0 — длина Рэлея ($z_0 = \pi w_0^2/\lambda$), равная 0.236 cm для длины волны зондирующего излучения 532 nm. Для нелинейностей более высоких порядков соответствующее расстояние для случая нелинейной рефракции в CS_2, возникающей в поле фемтосекундных лазерных импульсов, составило $\Delta Z \approx 1.7z_0$, а в абсолютном значении — 0.318 cm и 0.450 cm. Полученные нами значения расстояния между пиком и впадиной, равные 0.56 cm для наносекундных и 0.53 cm для пикосекундных импульсов, указывают на накопительный характер нелинейной рефракции, вызванный эффектом заполнения состояний. Выключение ориентационных нелинейностей в полимерной пленке композита не приводит к выключению дефокусировки. В пользу этого заключения свидетельствует также эффект изменения знака рефракции при переходе от нано- к пикосекундным импульсам, свидетельствующий о том, что в разных временных диапазонах происходит заполнение различных энергетических состояний. К тому же аналогичное влияние оказывает и перевод КТ из коллоидного раствора в полимер.

Заключение

Таким образом, тонкопленочные композиты КТ селенида серебра в поли(2-диметиламино)этилметакрилате являются перспективным нелинейно-оптическим материалом, проявляющим нелинейное поглощение и нели-

нейную рефракцию в широком диапазоне длительностей импульсов от 70 ps до 10 ns. Внесение КТ Ag_2Se/NDM в полимер (поли(2-диметиламино)этилметакрилат) сопровождается увеличением коэффициента нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Обнаруженные нелинейно-оптические свойства полимерной композиции на основе КТ Ag_2Se позволяют реализовать полностью оптический модулятор как на эффекте обратного насыщенного поглощения, так и на нелинейной рефракции. Применение КТ Ag_2Se, синтезированных в октадецене и пассивированных олеиновой кислотой, является предпочтительным с точки зрения лазерной стойкости и заметно больших значений нелинейно-оптических коэффициентов по сравнению с КТ Ag_2Se, синтезированными в воде и покрытыми 2-меркаптопропионовой кислотой.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10190, https://rscf.ru/project/25-79-10190/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. He, F. Fang, C. Li, W. Yuan, H. Luo, X. Wang. ACS Photonics, **12** (5), 2861 (2025). DOI: 10.1021/acsphotonics.5c00567
[2] Y.H. Zhang, S.H. Ding, Y.M. Wang, W. Chen, D. Zhu, S.J. Ge, P. Chen, Y.Q. Lu. Nano Lett., **25** (19), 7952 (2025). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5c01480
[3] J. Ji, Z. Wang, J. Sun, C. Chen, X. Li, B. Fang, S.N. Zhu, T. Li. Nano Lett., **23** (7), 2750 (2023). DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00021
[4] J. Guo, Y. Zhang, H. Ye, L. Wang, P. Chen, D. Mao, C. Xie, Z. Chen, X. Wu, M. Xiao, Y. Zhang. ACS Photonics, **10** (3), 757 (2023). DOI: 10.1021/acsphotonics.2c01943
[5] J. Leuthold, C. Koos, W. Freude. Nature Photon., **4** (8), 535 (2010). DOI: 10.1038/nphoton.2010.185
[6] E. Cassan, C. Grillet, D.N. Neshev, D.J. Moss. Photonics Res., **6** (5), 1 (2018). DOI: 10.1364/PRJ.6.00NIP1
[7] R. Cunha, J.V.P. Valverde, L. De Boni, L. Misoguti, C.R. Mendonça. ACS Omega, **10** (1), 1440 (2025). DOI: 10.1021/acsomega.4c09152
[8] A.I. Zvyagin, T.A. Chevychelova, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, A.S. Selyukov, O.V. Ovchinnikov, R.A. Ganeev. J. Russ. Laser Res., **41** (6), 670 (2020). DOI: 10.1007/s10946-020-09923-4
[9] N. Venkatram, R.S.S. Kumar, D.N. Rao. J. Appl. Phys., **100** (7), 074309 (2006). DOI: 10.1063/1.2354417
[10] J. Ruan, Y.H. Chan, S.G. Louie. Nano Lett., **24** (49), 15533 (2024). DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c03434
[11] Q. Chang, Y. Gao, X. Liu, C. Chang. IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci., **186**, 012076 (2018). DOI: 10.1088/1755-1315/186/4/012076
[12] L. Liu, R.D. Septianto, S.Z. Bisri, Y. Ishida, T. Aida, Y. Iwasa. Nanoscale, **13** (33), 14001 (2021). DOI: 10.1039/D0NR09189H
[13] A.I. Zvyagin, T.A. Chevychelova, K.S. Chirkov, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov. Optik., **272**, 170276 (2023). DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170276
[14] М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.И. Звягин, С.А. Тихомиров, А.Н. Понявина, В.А. Поведайло, Нгуен Тхань Бинь, Фам Хонг Минь. Опт. и спектр., **130** (4), 606 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.04.52282.2964-21 [M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, S.A. Tikhomirov, A.N. Ponyavina, V.A. Povedailo, Nguyen Thanh Binh, Pham Hong Minh. Opt. Spectrosc., **130** (3), 224 (2022). DOI: 10.1134/S0030400X22030146].
[15] C.L. Gomez, O.Z. Morán, M. Rojas-López, C. Morán-Raya, P. Zaca-Morán. Heliyon., **9** (1), e12986 (2023). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e12986
[16] X. Liu, Y. Adachi, Y. Tomita, J. Oshima, T. Nakashima, T. Kawai. Opt. Express, **20** (12), 13457 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.013457
[17] X. Wang, Y. Yan, H. Cheng, Y. Wang, J.B. Han. Mater. Lett., **214**, 247 (2018). DOI: 10.1016/j.matlet.2017.11.130
[18] X.L. Liu, S. Han, G.L. Sun. Acta Phys. Pol. A, **138** (3), 364 (2020). DOI: 10.12693/APhysPolA.138.364
[19] O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov, A. Hussein. Eur. Phys. J. D., **78** (12), 150 (2024). DOI: 10.1140/epjd/s10053-024-00940-5
[20] R.A. Ganeev, N.B. Bejoy, P.A. Piatkowski, G.S. Boltaev, S.V. Aslanov, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.S. Alnaser. Opt. Quant. Electron., **56** (12), 2003 (2024). DOI: 10.1007/s11082-024-07813-6
[21] R.A. Ganeev, Y.A. Buriyev, V.V. Kim, A.A. Isroilov, Sh.R. Kamalov, B.K. Eshchanov, S.V. Aslanov, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov. J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., (2025). DOI: 10.1142/S0218863525500559
[22] B. Liu, M. Luo, Z. Liu, Y. Guo, T. Fan, C. Ming, Z. Li, Z. Zhou, P. Qiu, L. Chen, X. Shi. Chem. Mater., **37** (22), 9277 (2025). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5c02273
[23] I.G. Grevtseva, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, S.V. Aslanov, V.N. Derepko, A.S. Perepelitsa, T.S. Kondratenko. J. Lumin., **257**, 119669 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119669
[24] R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov. Dyes Pigm., **149**, 236 (2017). DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.063
[25] X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou. Opt. Commun., **197** (4–6), 431 (2001). DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01406-7
[26] M. Falconieri, G. Salvetti. Appl. Phys. B, **69** (2), 133 (1999). DOI: 10.1007/s003400050785