

УДК 535.34; 535.37

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И ПОЛИ(2-ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

А. И. Звягин, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева,  
К. С. Чирков, С. В. Асланов

*Методом Z-сканирования исследованы нелинейно-оптические свойства в тонких (50 мкм) пленках композитов коллоидных квантовых точек PbS размером 3.5–4.0 нм, пассивированных олеиламином и олеиновой кислотой, и полимера поли(2-диметиламино)этилметакрилата в поле 70 пс импульсов первой гармоники (1064 нм) Nd<sup>3+</sup>:YAG лазера. Установлено возникновение нелинейного поглощения и рефракции при переходе от коллоидного раствора к полимерному композиту, а также усиление его фотостабильности. Наблюдаемые закономерности в нелинейно-оптическом отклике объяснены взаимодействием компонентов композитов и возникновением локальных уровней структурных дефектов.*

**Ключевые слова:** нанокompозит, коллоидные квантовые точки, PbS, полимер, нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, Z-сканирование.

При разработке систем полностью оптической обработки сигналов и инфокоммуникационных устройств важное значение имеет создание новых материалов, обеспечивающих пассивное управление амплитудой, фазой, поляризацией и мощностью лазерного излучения [1]. Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) благодаря высокой оптической однородности коллоидного раствора, а также усилению нелинейно-оптического отклика вследствие квантового ограничения представляются перспективным объектом для подобного рода приложений [2–5]. Но для большинства приложений

---

ФГБОУ ВО ВГУ, 394018 Россия, Воронеж, Университетская пл., 1; e-mail: andzv92@yandex.ru.

в оптоэлектронике и оптоинформатике непосредственное применение коллоидных растворов КТ затруднительно. Однако их важным преимуществом является возможность создания твердых тонкопленочных композитов типа “полимер – КТ” [6].

Выбор оптимального полимера, обладающего амфифильностью и являющегося основой для создания композитов “полимер – КТ”, в которых возможна реализация эффектов усиления и подавления оптических нелинейностей в широком диапазоне размеров КТ, достигаемых в рамках различных условий синтеза и пассивации интерфейсов, остается нерешенной задачей. Одним из модельных полимеров может быть акриловый полимер (поли(2-диметиламино)этилметакрилат (PDMAEMA)). Гидрофильность и гидрофобность его отдельных фрагментов открывает возможности решения задач управления параметрами нелинейностей третьего порядка, в том числе за счет эффектов на границе раздела компонентов композита, а также размерного квантования энергетических состояний и возможности настройки соответствующих спектральных резонансов в поглощении и люминесценции [7–9]. Анализ имеющихся литературных данных свидетельствует о многообразии нелинейно-оптических эффектов в КТ PbS [10, 11] и делает их подходящим компонентом полимерного композита.

Метод  $Z$ -сканирования является стандартным и одним из самых популярных инструментов в нелинейной оптике для измерения нелинейных параметров материалов. Измеряемым параметром является 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  $T_{\text{measure}}(z \rightarrow \infty)$ :  $T = T_{\text{measure}}(z)/T_{\text{measure}}(z \rightarrow \infty)$ . Данный метод позволит определять механизмы наведенного поглощения в случае регистрации всего лазерного пучка. В случае регистрации центральной части пучка (ограниченного с помощью диафрагмы), появляется возможность регистрации искажений волнового фронта (нелинейной рефракции) совместно с наведенным поглощением.

Таким образом, целью данной работы являлось установление методом  $Z$ -сканирования закономерностей нелинейно-оптического отклика в тонкопленочных композитах коллоидных КТ PbS и PDMAEMA в поле импульсов первой гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG лазера с  $\lambda = 1064$  нм длительностью 70 пс для случая, когда энергия основного перехода в оптическом поглощении квантовых точек PbS [12] совпадает с энергией возбуждающих квантов.

Коллоидные КТ PbS, покрытые олеиновой кислотой, синтезировали с использованием олеиламина при температуре 140 °С в атмосфере азота по методике, аналогичной [13]. Окончательно синтезированные КТ PbS получали в гидрофобном растворителе толуоле. Для создания композита полимер PDMAEMA растворяли в 10 мл бутилацетата и смешивали с предварительно центрифугированным коллоидным раствором КТ PbS, а затем равномерно наносили на стеклянную подложку при температуре 60 °С. После полного испарения бутилацетата нанесенный слой полимера накрывали вторым стеклом и подвергали механическому давлению ( $< 5 \text{ Н/см}^2$ ) при температуре 90 °С, для достижения слоя композита требуемой толщины. Калиброванная вольфрамовая проволока диаметром 50 мкм помещалась в зазор между стеклами, обеспечивая заданное расстояние между ними и, соответственно, толщину полимерной пленки, содержащей КТ PbS.

Структурные исследования синтезированных образцов, установленные с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ и рентгеновской дифрактометрии (THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher, Швейцария) с излучением  $K\alpha \text{ Cu } 1.054 \text{ \AA}$ ) показали формирование ансамблей нанокристаллов PbS с кубической кристаллической решёткой (Fm3m) средним размером нанокристаллов от 3.5–4.0 нм (рис. 1).

Толщина пленки была установлена с помощью СЭМ микроскопа JSM-6510LV (JEOL, Япония) и составила 50 мкм. Образцом сравнения в исследованиях служила кварцевая кювета с коллоидным раствором толщиной 1 мм, в котором концентрация КТ PbS совпадала с ее значением в полимерном композите. Концентрацию КТ PbS определяли, рассчитав коэффициент молярной экстинкции в области основного экситонного перехода в поглощении [14] с помощью выражения  $\varepsilon = 19600 \times r^{2.32}$  (литр · моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>), где  $r$  – радиус КТ в нм.  $\varepsilon = 0.84 \times 10^5$  литр · моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Согласно закону Бугера  $C = A/(\varepsilon \times l) = 0.1/(0.84 \times 10^5 \times 0.1) = 1.19 \times 10^{-5}$  моль/литр. Для коллоидных растворов растворителем КТ служил толуол в количестве, не демонстрирующем нелинейно-оптического отклика.

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов КТ PbS получены на спектрометрах USB2000+XR (OceanOptics, USA) в видимой области и YSM-8106-19 (YIXIST TechnologyCo, Ltd., CN) в ближней ИК. В спектре оптического поглощения полимерного композита наблюдали перегиб в области 1040–1100 нм. Спектры люминесценции образцов КТ PbS регистрировали спектрометром YSM-8106-19 (рис. 2). При возбуждении излучением с длиной волны 462 нм для композита КТ PbS в PDMAEMA,

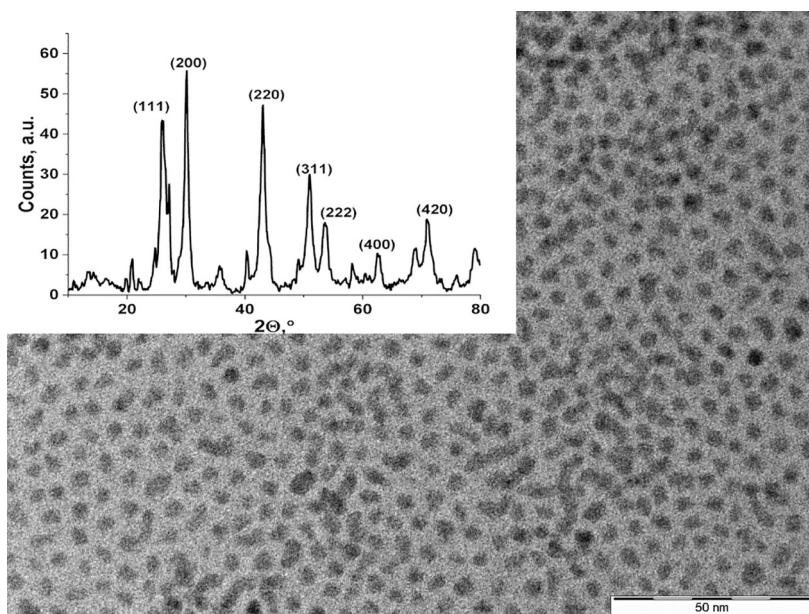


Рис. 1: ПЭМ изображение коллоидного раствора КТ PbS, демонстрирующее формирование нанокристаллов средним размером от 3.5–4.0 нм, и дифрактограмма, указывающая на формирование нанокристаллов PbS в кубической кристаллической решётке (Fm3m).

как и в случае коллоидного раствора, наблюдали полосу люминесценции с максимумом при 1420 нм (рис. 2).

Исследование нелинейно-оптических свойств композитов и коллоидных растворов КТ PbS выполняли методом  $Z$ -сканирования [15] с использованием излучения первой гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  ( $\lambda = 1064$  нм) лазера LS-2151 (LOTIS ТП) с длительностью импульсов 70 пс и частотой повторения 5 Гц и моторизованного линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa). Диаметр перетяжки пучка составлял 80 мкм.  $Z$ -сканирование проводилось при энергиях зондирующих импульсов в диапазоне от 5.4 до 11.1 мкДж, в котором не возникало оптического пробоя образцов, которую контролировали измерителем мощности и энергии PM100USB с детектором ES111C (Thorlabs).

Исследуемые полимерные пленки, содержащие КТ PbS во всем диапазоне энергий, продемонстрировали нелинейно-оптический отклик (рис. 2). Для образцов КТ PbS в полимере PDMAEMA при использовании импульсов энергией 5.4 мкДж в геометрии установки с открытой апертурой в  $Z$ -скане наблюдали незначительное просветление (насыщение поглощения). При увеличении энергии импульса до 11.1 мкДж на фоне насыщения поглощения вблизи фокальной плоскости возникал значительный провал

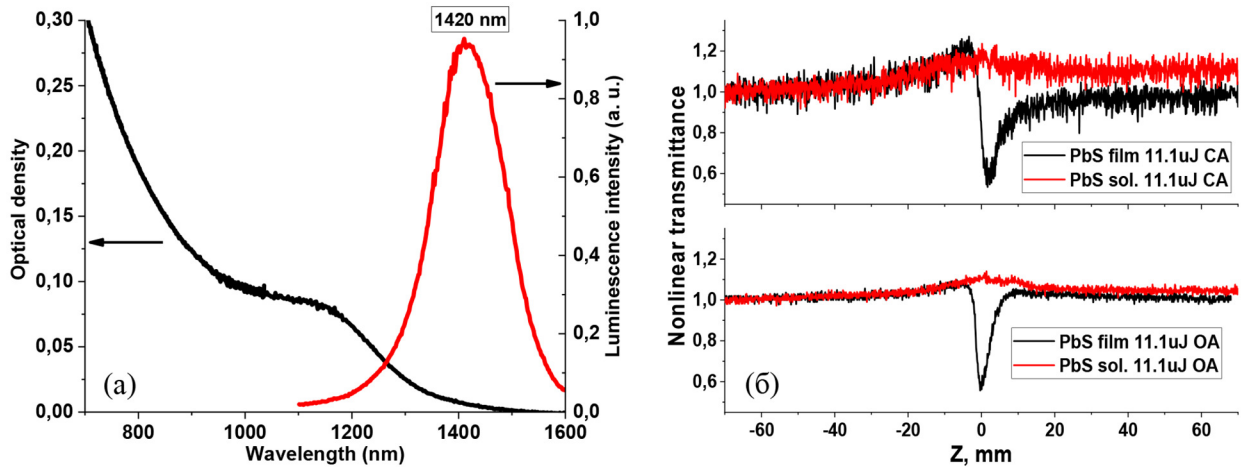


Рис. 2: Спектры оптического поглощения и люминесценции композитов КТ PbS (а), Z-сканы исследуемых образцов (б) в геометрии с закрытой (сверху) и открытой (снизу).

в нормализованном пропускании, связанный с нелинейным поглощением. Важно отметить, что в Z-скане коллоидного раствора при той же энергии импульса и концентрации КТ в образце наблюдали только незначительный сигнал насыщения поглощения. При Z-сканировании в геометрии с закрытой апертурой получали кривые, несимметричные относительно фокальной плоскости собирающей линзы  $z = 0$  (рис. 2 (б)), характерные для нелинейной рефракции (дефокусировка) в исследуемом образце [9]. Стоит обратить внимание, что создание полимерного композита позволяет увеличить фотостабильность КТ PbS. Это хорошо видно из полученных Z-сканов: как в геометрии с открытой апертурой, так и закрытой, наблюдается увеличение нормализованного пропускания раствора вдали от фокуса собирающей линзы ( $z = 60$  мм), где наблюдается заметное фотообесцвечивание образца.

Аппроксимацию экспериментально полученных Z-сканов в геометрии с открытой апертурой выполнили с помощью выражения (1), записанного для случая конкуренции насыщения поглощения и двухфотонного поглощения [16]:

$$T(z) = (q^{-1} \ln(1 + q)) \times \left( 1 + \frac{I_0}{I_{\text{sat}}(1 + x^2)} \right), \quad (1)$$

где  $q = \beta I_0 L_{\text{eff}} / [1 + x^2]$  – параметр, характеризующий нелинейное поглощение,  $x = z/z_0$ ,  $\beta$  – коэффициент нелинейного поглощения [ $\text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ],  $L_{\text{eff}}$  – эффективная длина образца [см],  $I_0$  – интенсивность в перетяжке [ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ],  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$  – рэлеевская длина

перетяжки [см],  $z$  – координата образца [см],  $\omega_0$  – радиус перетяжки [см],  $I_{\text{sat}}$  – интенсивность насыщения [ $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ].

$Z$ -сканы, полученные в геометрии с закрытой апертурой и содержащие одновременно вклад от нелинейного преломления и нелинейного поглощения, аппроксимировали произведением выражения (1) и (2) [16, 17]:

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi, \quad (2)$$

где  $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ ,  $\Delta\Phi$  – нелинейный фазовый сдвиг из-за нелинейного преломления,  $\gamma$  – коэффициент нелинейной рефракции [ $\text{см}^2\cdot\text{Вт}^{-1}$ ],  $k$  – волновое число [ $\text{см}^{-1}$ ].

Т а б л и ц а 1

*Параметры, полученные аппроксимацией экспериментально полученных  $Z$ -сканов выражениями 1 и 2*

Энергия и нелинейный параметр/образец	PbS пленка	PbS раствор
5.4uJ $\gamma$ , $\text{см}^2/\text{W}$	–	–
5.4uJ $\beta$ , $\text{см}/\text{W}$	$8.00 \times 10^{-10}$	$8.00 \times 10^{-10}$
5.4 uJ $I_{\text{sat}}$ , $\text{W}/\text{см}^2$	$3.50 \times 10^9$	$4.20 \times 10^9$
11.1uJ $\gamma$ , $\text{см}^2/\text{W}$	$-1.30 \times 10^{-14}$	–
11.1 uJ $\beta$ , $\text{см}/\text{W}$	$9.50 \times 10^{-10}$	$8.00 \times 10^{-10}$
11.1 uJ $I_{\text{sat}}$ , $\text{W}/\text{см}^2$	$5.30 \times 10^9$	$3.70 \times 10^9$

Приведенные в табл. 1 оценки соответствующих коэффициентов свидетельствовали в пользу нелинейного поглощения, обусловленного обратным насыщением поглощения. Стоит отметить увеличение коэффициентов нелинейного поглощения ( $9.50 \times 10^{-10}$  против  $8.00 \times 10^{-10}$   $\text{см}\cdot\text{Вт}^{-1}$ ), нелинейной рефракции (до  $-1.30 \times 10^{-14}$   $\text{см}^2\cdot\text{Вт}^{-1}$  при значениях в растворе менее порога регистрации в условиях нашего эксперимента) и уменьшения интенсивности насыщения поглощения плёночного композита по сравнению с раствором КТ PbS при энергии зондирующих импульсов 11.1 мкДж. В то время как при вдвое меньшей энергии зондирующих импульсов нелинейные свойства раствора и плёночного композита были практически идентичными. Сопоставление  $Z$ -сканов для полимерных композитов и коллоидных растворов свидетельствовало в пользу участия в обратном насыщении поглощения локальных состояний, формирующихся в результате взаимодействия интерфейсов КТ PbS с активными функциональными группами полимера PDMAEMA. При этом в работе [18] установлено, что в формировании обратного

насыщения поглощения участвуют уровни, не связанные непосредственно с центрами ИК рекомбинационной люминесценции КТ PbS.

В случае нелинейной рефракции анализ  $Z$ -сканов показал, что наблюдается нелинейная рефракция нетепловой природы. Расстояние между пиком и впадиной в  $Z$ -скане с закрытой апертурой оказалось равным порядка 0.6 см, что по данным работы [19] свидетельствует в пользу дефокусировки нетепловой природы. Стоит отметить, что по данным работы [3] коэффициент нелинейной рефракции тепловой природы на два порядка меньше по сравнению со значениями, установленными аппроксимацией экспериментально полученных  $Z$ -сканов. Оценка времени формирования теплового равновесия в соответствии с выражением  $\tau = \frac{\omega_0^2}{D}$ , где  $\omega_0$  – радиус перетяжки пучка,  $D$  – коэффициент диффузии. Для нашего случая при  $\omega_0 = 40$  мкм =  $6.0 \times 10^{-5}$  м и  $D = 1.04 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с время отклика составляет 15.3 мс, что значительно превышает длительность лазерного импульса в 70 пс и много меньше интервала между импульсами в 200 мс, учитывая частоту повторения импульсов 5 Гц.

Преимущественным механизмом ее возникновения, вероятно, является эффект заполнения состояний “bangfilling”. Он связан с перераспределением заселенности локальных состояний КТ PbS в поле лазерных импульсов, и изменению по этой причине показателя преломления композита в соответствии с соотношением Крамерса–Кронинга [13]. В их числе и уровни центров люминесценции и мелкие ловушки, наличие которых также экспериментально установлено. Возможны также и электронные нелинейности, связанные с эффектом Керра.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности управления нелинейным откликом КТ PbS за счет взаимодействия с наиболее активными функциональными группами PDMAEMA. Перевод КТ PbS из коллоидного раствора в полимер позволяет получить увеличение нелинейного поглощения и рефракции 70 пс лазерных импульсов 1064 нм в области основного экситонного перехода. При этом повышается фотостабильность среды при переходе к полимерному композиту, что открывает возможности для многоразового использования одного тонкопленочного образца. Вариативность нелинейно-оптического отклика может найти применение при проектировании и создании полностью оптических модуляторов, систем управления лазерным излучением, сенсоров разного назначения и новых приборов фотоники и оптоинформатики.

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

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Z. Chai, X. Hu, F. Wang, et al., *Adv. Opt. Mater.* **50**, 1600665 (2017). DOI: 10.1002/adom.201600665.
- [2] D. Pacifici, H. J. Lezec, H. A. Atwater, *Nat. Photonics* **1**, 402 (2007). DOI: 10.1038/nphoton.2007.95.
- [3] A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, I. G. Grevtseva, et al., *J. Russ. Laser Res.* **41**(6), 670 (2020). DOI: 10.1007/s10946-020-09923-4.
- [4] A. S. Selyukov, A. A. Isaev, A. G. Vitukhnovsky, et al., *Semiconductors* **50**(7), 947 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616070228.
- [5] A. I. Zvyagin, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, A. S. Selyukov, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **46**(3), 93 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619030059.
- [6] M. A. Cotta, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**(6), 4920 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.0c01386.
- [7] A. Basiri, M. Z. E. Rafique, J. Bai, et al., *Light Sci. Appl.* **11**, 102 (2022). DOI: 10.1038/s41377-022-00787-8.
- [8] J. D. Cox, M. R. Singh, C. von Bilderling, A. V. Bragas, *Adv. Opt. Mater.* **1**(6), 460 (2013). DOI: 10.1002/adom.201300105.
- [9] O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, T. A. Chevychelova, et al., *Dyes and Pigm.* **197**, 109829 (2022). DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109829.
- [10] D. Yu, Z. Yu, Y. Zhang, et al., *Optik.* **210**, 164509 (2020). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164509.
- [11] R. A. Ganeev, S. V. Aslanov, A. I. Zvyagin, et al., *Opt. Mater.* **168**, 117478 (2025). DOI: 10.1142/S0218863525500559.
- [12] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, et al., *ACS Nano* **3**(10), 3023 (2009). DOI: 10.1021/nm900863a.
- [13] J. Zhang, R.W. Crisp, J. Gao, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**(10), 1830 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00689.
- [14] L. Cademartiri, E. Montanari, G. Calestani, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**(31), 10337 (2006). DOI: 10.1021/ja063166u.
- [15] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1296 (1991). DOI:10.1109/3.89946.
- [16] P. B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, et al., *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.* **6**(3), 251 (1997). DOI: 10.1142/S0218863597000204.

- [17] M. Yin, H. P. Li, S. H. Tang, W. Ji, *Appl. Phys. B* **70**, 587 (2000). DOI: 10.1007/s003400050866.
- [18] A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, K. S. Chirkov, et al., *Optik*. **272**, 70276 (2023). DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170276.
- [19] M. Falconieri, G. Salvetti, *Applied Physics B* **69**, 133 (1999). DOI: 10.1007/s003400050785.

Поступила в редакцию 3 марта 2026 г.

После доработки 4 мая 2026 г.

Принята к публикации 5 мая 2026 г.