

## Нелинейно-оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок для применений в области фотоники

© П.Н. Василевский,<sup>1,2</sup> М.С. Савельев,<sup>1,2,3</sup> А.П. Орлов,<sup>2,4</sup> А.Ю. Герасименко<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт биомедицинских систем,  
Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,  
124498 Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт наноматериалов микроэлектроники РАН,  
119334 Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт бионических технологий и инжиниринга,  
Первый МГМУ им. И.М. Сеченова,  
119991 Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
125009 Москва, Россия  
e-mail: pavelvasilevs@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2024 г.

Принято к публикации 8 ноября 2024 г.

Исследованы нелинейно-оптические свойства жидких дисперсных сред с одностенными углеродными нанотрубками, проявляющиеся при воздействии лазерным излучением с различными параметрами, такими как энергетическая экспозиция, длительность и частота повторения импульсов. Структурные свойства исследованных материалов изучены методами комбинационного рассеяния света, спектроскопии и динамического рассеяния света. При воздействии одиночными импульсами с наносекундной длительностью зарегистрировано нелинейное ограничение излучения, что приводит к резкому снижению пропускания и уменьшению длительности импульса, прошедшего через среду. При воздействии фемтосекундными лазерными импульсами с высокой частотой повторения (80 МГц) наблюдается модуляция пространственной формы луча вследствие изменения показателя преломления среды. Показано, что дисперсные среды в диметилформамиде проявляют больший нелинейно-оптический отклик в сравнении с водными средами. Также авторами продемонстрирована возможность использования дисперсных сред с одностенными углеродными нанотрубками в качестве ограничителей интенсивности лазерного излучения для защиты светочувствительных матриц оптических приборов, а также нелинейно-оптических переключателей в оптических системах для управления сигналом.

**Ключевые слова:** одностенные углеродные нанотрубки, дисперсные среды, лазерное излучение, оптическое лимитирование, оптические переключатели.

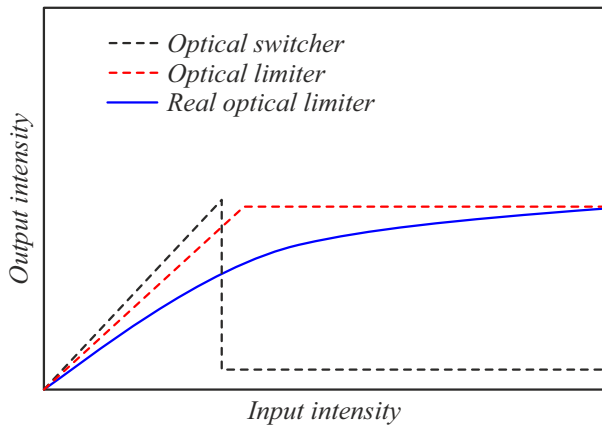
DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59866.407-24

### Введение

Развитие лазерных технологий в последние десятилетия приводит к увеличению областей применения, в которых используются лазеры [1,2]. Для эффективной передачи и обработки оптических сигналов необходимо создание новых фотонных устройств, которые оперируют с лазерным излучением [3]. В этих устройствах остро нуждаются лидары [4], оптические системы связи [5], системы лазерной локации [6], лазерные системы медицинского и научного назначения [7] и т.д.

Особый интерес представляет создание пассивных оптических элементов [8,9]. Такие устройства, в отличие от активных (например, электрооптических стекол), способны изменять параметры лазерного излучения без какого-либо внешнего сигнала [10]. В области пассивных фотонных устройств хорошо себя зарекомендовали материалы с нелинейно-оптическими свойствами [11]. Нелинейно-оптические среды изменя-

ют свои параметры, такие как коэффициенты поглощения [12] или рассеяния [13], показатель преломления [14] и т.п., при воздействии интенсивного падающего светового потока. Изменение параметров среды приводит к изменению параметров лазерных импульсов (энергии, длительности, направления) на выходе из среды [16]. Проявление средами таких быстрых нелинейно-оптических эффектов как обратное насыщаемое поглощение, многофотонное поглощение позволяет манипулировать с лазерными импульсами с наносекундной длительностью, что обеспечивает высокую скорость операций над оптическими сигналами. Нелинейно-оптические среды могут являться основным компонентом таких фотонных устройств как оптические ограничители [17], которые необходимы для защиты светочувствительных элементов от высокоинтенсивного лазерного излучения, и оптические переключатели, которые могут использоваться для передачи логических сигналов (рис. 1) [18].



**Рис. 1.** Схематичное представление принципа работы оптического переключателя и ограничителя.

Нелинейно-оптические среды, используемые в фотонных устройствах, должны обладать высоким пропусканием при малой мощности лазерного излучения, чтобы обеспечить минимальные потери „полезного“ оптического сигнала и изменять свои параметры только при достижении определенной интенсивности света, так называемой пороговой интенсивности [19]. Среда для оптических ограничителей должны проявлять широкополосный отклик для возможности защиты светочувствительных матриц в широком диапазоне длин волн [20]. Одним из таких материалов являются дисперсные среды с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). ОУНТ, кроме своих уникальных оптических свойств, также устойчивы к воздействию мощного лазерного излучения, что позволяет добиться стабильности линейных оптических параметров среды [21]. Использование несепарированных ОУНТ со смешанной хиральностью обеспечивает широкополосный отклик и позволяют добиться высокого уровня линейного пропускания в видимой и ближнем инфракрасном диапазоне (ИК) путем подбора концентрации [22]. При этом характер нелинейного взаимодействия зависит не только от нелинейно-оптических свойств среды, но также от типа лазерного воздействия, так как в зависимости от длительности и частоты повторения импульсов могут проявляться различные нелинейно-оптические эффекты. Целью настоящей работы являлось исследование нелинейно-оптических свойств дисперсных сред с ОУНТ при воздействии одиночными импульсами с наносекундной длительностью и фемтосекундными импульсами с частотой повторения 80 МГц, а также оценка возможности данных сред для фотонных применений.

## 1. Материалы и методы исследований

### 1.1. Создание жидких дисперсных сред с ОУНТ

Для проведения исследований нелинейно-оптических свойств выбраны ОУНТ типа ОСУНТ90А (Углерод ЧГ,

Россия), которые находятся в исходном материале в виде жгутов. В качестве жидкой среды для создания дисперсий использованы вода и диметилформамид (ДМФА). Выбор ДМФА обусловлен низкой поглощательной способностью (высоким уровнем прозрачности) в диапазоне длин волн от ближнего ультрафиолетового (УФ) до ИК диапазонов, в отличие от воды, которая имеет сильный пик поглощения в области  $\sim 950$  nm. Кроме того, ДМФА обладает относительно низким значением поверхностного натяжения (36.42 дун/см при комнатной температуре), что увеличивает диспергируемость гетерогенных систем, в том числе систем с углеродными нанотрубками.

Исходный материал для создания дисперсных сред на основе ОУНТ представлял собой пасту на водной основе с массовым содержанием ОУНТ 2.5%, которая добавлялась к растворителю таким образом, чтобы концентрация ОУНТ в дисперсии составляла 0.025 mg/ml. После процедуры взвешивания компонентов и их смешивания между собой выполнялась процедура гомогенизации. В связи с тем, что ОУНТ обладают большой площадью поверхности наночастиц, данный материал обладает склонностью к образованию крупных ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) агломератов. Для разрушения крупных агломератов на мелкие жгуты углеродных нанотрубок используется ультразвуковая обработка. В настоящей работе ультразвуковая обработка выполнена с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonicor Q700 (Qsonica, США) при мощности обработки 100 W и времени ультразвукового воздействия 1 h. Температура в процессе обработки не превышала  $45^\circ\text{C}$ .

Для удаления из дисперсной среды неразмешанных крупных агломератов углеродных нанотрубок использована ультразвуковая ванна, а также выполнена процедура центрифугирования. Центрифугирование выполнено в течение 5 min при скорости 3500 rpm, а также относительной центробежной силе 2260 g. После завершения данного процесса верхняя часть дисперсной среды (супернатант) отделена от образовавшегося осадка. Супернатант без осадка использован в дальнейшем для исследования нелинейно-оптических свойств. Используемая методика создания дисперсных сред позволяет добиться гомогенного состояния, однако не приводит к раскручиванию жгутов ОУНТ.

### 1.2. Комбинационное рассеяние света и сканирующая электронная микроскопия ОУНТ

Регистрация спектров комбинационного рассеяния (КРС) выполнена с использованием конфокального КРС спектрометра InVia Qontor (Renishaw, Великобритания). В качестве источника возбуждения использован лазер с длиной волны 532 nm и мощностью 1.09 mW. Для записи КРС спектров выбраны дифракционная решетка с 1200 lines/mm и 50x объектив видимого диапазона. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), выполненная с помощью сканирующего электронного микроскопа

FEI Helios G4, использована для определения размеров ОУНТ.

### 1.3. Спектроскопия видимого и ближнего ИК диапазонов

Для оценки линейного коэффициента поглощения дисперсных сред с ОУНТ использован спектрофотометр GENESYS 50 UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, США). Регистрация пропускания  $T$  выполнена в диапазоне длин волн от 300 до 1100 nm с шагом 1 nm. Исследования проводились в кварцевой кювете с длиной оптического пути  $d = 3$  mm. Линейный коэффициент поглощения  $\alpha$  определяется в соответствии с формулой (1):

$$\alpha(\lambda) = -\lg\left(\frac{T(\lambda)}{100\%}\right)/d. \quad (1)$$

### 1.4. Динамическое рассеяние света

Динамическое рассеяние света (ДРС) является одним из распространенных методов, используемых для определения профиля распределения по размерам нано- и микрочастиц в дисперсной среде или полимеров в растворе. В основе ДРС лежит броуновское движение дисперсных частиц, когда они беспорядочно движутся во всех направлениях и отдают часть энергии при столкновениях. Передача энергии оказывает большее влияние на более мелкие частицы, в результате чего они движутся с более высокими скоростями, чем частицы большего размера. Для ДРС исследований использован анализатор размера частиц Photocor Complex (Photocor, Россия), позволяющий оценить размер частиц в диапазоне от 0.5 nm до 10  $\mu$ m.

### 1.5. Исследование нелинейного ограничения в дисперсных средах с ОУНТ

Для исследования нелинейного ограничения в дисперсных средах с ОУНТ был разработан экспериментальный стенд на базе неодимового наносекундного лазера LS-2147N-5 (Lotis ТП, Беларусь) (рис. 2). Длительность лазерного импульса составляет 20 ns, максимальная частота повторения импульсов — 10 Hz. Для исследования нелинейно-оптического ограничения использована вторая гармоника лазера (длина волны — 532 nm). Для изменения энергии лазерного излучения, воздействующего на исследуемый образец, использованы аттенюатор 10CWA168 (Standa, Литва) 1 и поляризационная призма Глана–Тейлора 14GP (Standa, Литва) 2. Затем излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 10 cm 3, 5 на дисперсную среду с ОУНТ, помещенную в кварцевую кювету с длиной оптического пути 3 mm. Кювета устанавливалась на моторизованном линейном трансляторе 8MT50-100BS1-MEn (Standa, Литва) 4. После прохождения через исследованный образец часть излучения с помощью светоделительной

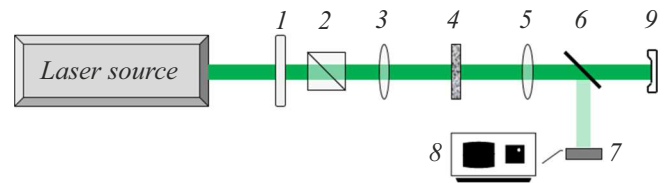


Рис. 2. Оптическая схема для исследования нелинейного ограничения лазерного излучения.

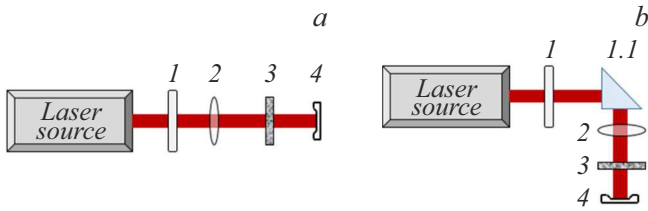
пластины 6 направлялась на быстродействующий фотоприемник с фотодиодным включением OD-08A (Авеста, Россия) 7, который использован для регистрации длительности лазерного импульса, прошедшего через дисперсную среду. Оценка длительности импульса по полуширине выполнена с помощью осциллографа Tektronix MSO64 (Tektronix, США) 8. Для регистрации энергии лазерного импульса использован пироэлектрический детектор PD10-C (Ophir, Израиль) 9.

Исследование нелинейного ограничения лазерного излучения при воздействии одиночными импульсами с наносекундной длительностью выполнено с помощью методик Z-сканирования и фиксированного положения образца. Суть обоих методик заключается в постепенном изменении экспозиции лазерного излучения  $F_0$ , воздействующего на образец (формула (2)):

$$F_0 = \frac{aU_0}{w_0^2\pi}, \quad (2)$$

где  $U_0$  — полная энергия импульса, воздействующего на образец,  $w_0$  — радиус луча. При проведении Z-сканирования энергия излучения, воздействующего на образец, остается неизменной, образец перемещается вдоль оптической оси на моторизованном трансляторе. Таким образом, при приближении образца к фокусу линзы радиус луча уменьшается, что приводит к увеличению экспозиции лазерного излучения. В этом случае определяется зависимость пропускания, нормированного относительно линейного пропускания, от положения образца относительно фокуса линзы. Полная энергия излучения, воздействующего на образец, составляла 500  $\mu$ J.

В эксперименте с фиксированным положением образца устанавливается в фокусе линзы и изменение экспозиции лазерного излучения происходит за счет изменения энергии с помощью аттенюатора и поляризационной призмы Глана–Тейлора. Радиус луча в фокусе линзы — 50  $\mu$ m. Характерной зависимостью для данной методики является зависимость экспозиции лазерного излучения, прошедшего через образец, от экспозиции лазерного излучения, воздействующего на образец (кривая ограничения). С помощью вышеописанных методов и пороговой модели, основанной на уравнении переноса излучения [23], определяются такие характеристики среды как эффективный нелинейный коэффициент поглощения и пороговая экспозиция лазерного излучения, при которой происходит переход от линейного взаимодействия к нелинейному.



**Рис. 3.** Оптическая схема для исследования нелинейного преломления лазерного излучения при вертикальном (а) и горизонтальном (b) расположении образца.

### 1.6. Исследование нелинейного преломления в дисперсных средах с ОУНТ

Для исследования нелинейного преломления в дисперсных средах с ОУНТ разработана экспериментальная установка на базе титан-сапфирового фемтосекундного лазера Chameleon Ultra (Coherent, США) (рис. 3). Длительность импульсов составляла 140 fs, частота повторения импульсов — 80 MHz, длина волны — 800 nm. Из-за высокой частоты повторения импульсов энергия в импульсе очень мала (порядка единиц нанометров) и не вызывает нелинейного поглощения излучения. Средняя мощность излучения варьировалась автоматической поляризационной призмой OAGP-10-S (Авеста, Россия) 1. Затем излучение фокусировалось собирающей линзой с фокусным расстоянием на кварцевую кювету с дисперсной средой, расположенной вертикально. Кювета 3 установлена в фокусе линзы 2, радиус луча в фокусе составлял  $\sim 90 \mu\text{m}$ . Регистрировались пространственный профиль излучения, прошедшего через образец, а также его мощность. Пространственный профиль излучения получен с помощью анализатора профиля SP620U (Ophir, Израиль) 4. Анализатор профиля установлен на расстоянии 4 cm от образца. При регистрации мощности излучения, воздействующего на образец, образец убирался с оптической оси и вместо анализатора профиля устанавливалась круговая диафрагма с диаметром 1 mm, сразу за которой располагался детектор мощности 3A (Ophir, Израиль) 4. В этом случае излучение полностью проходило через диафрагму. При регистрации мощности излучения, прошедшего через образец, диафрагма устанавливалась таким образом, чтобы при малой мощности излучение также полностью проходило через нее.

Также выполнено исследование воздействия при горизонтальном расположении образца. В этом случае использована прямоугольная призма (рис. 3, 1.1), которая направляла излучение на образец. Параметры эксперимента в этом случае оставались аналогичными вышеописанному.

Полный показатель преломления  $n$  в случае проявления средой нелинейно-оптических эффектов определяется как:

$$n = n_{lin} + n_{nlin}I, \quad (3)$$

где  $n_{lin}$  — линейный показатель преломления,  $n_{nlin}$  — нелинейный показатель преломления,  $I$  — интенсив-

ность излучения, воздействующего на образец. При воздействии лазерного излучения на дисперсную среду с нелинейным показателем преломления в ней возникает фазовая неоднородность, которая приводит к сдвигу фазы излучения на выходе из образца. Нелинейное изменение фазы в зависимости от удаления от центра луча  $\varphi(r)$  нелинейно-оптической среде в элементарном слое нелинейно-оптической среды с толщиной  $dz$  определяется как:

$$\varphi(r) = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \int ndz - \int n_{lin}dz \right), \quad (4)$$

где  $\lambda$  — длина волны. Нелинейный показатель преломления  $n_{nlin}$  может быть определен с помощью дифракционного интеграла Френеля–Кирхгоффа, накладывая условия гауссова пространственного профиля луча, воздействующего на образец, малого оптического пути в образце и расположения экрана в ближнем поле:

$$I(r') = \frac{1}{\lambda} I_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \exp\left[i\left(-k\frac{(r-r')^2}{2R}\right) + n_{nlin}I_0d \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right)\right] dr, \quad (5)$$

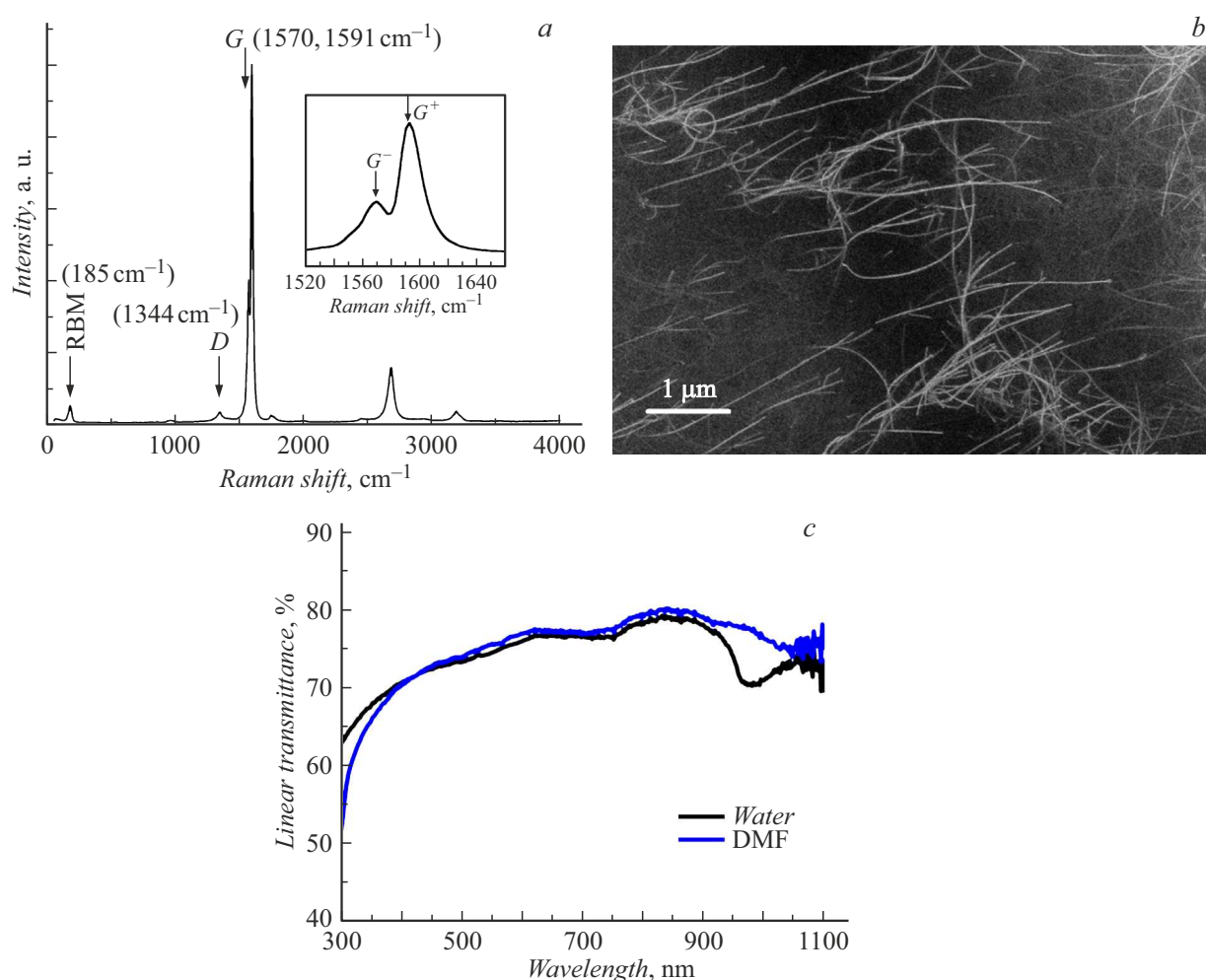
где  $R$  — радиус кривизны волнового фронта.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Характеризация используемых ОУНТ и дисперсных сред на их основе

Для исследования методом КРС были сформированы пленки на кремниевой подложке методом спрей-осаждения из изготовленных жидких дисперсных сред (рис. 4, а). Форма КРС характеризует используемый наноматериал как одностенные полупроводниковые углеродные нанотрубки. Мода RBM представлена в виде широкой полосы с максимумом  $185 \text{ cm}^{-1}$  и плечом около  $152$ ,  $162$  и  $176 \text{ cm}^{-1}$ . Это свидетельствует о наличии ОУНТ с разной хиральностью, в связи с чем происходит наложение мод от каждого типа ОУНТ и появление одной широкой моды. Расщепление моды  $G$  на высокоинтенсивный пик  $G^+$  ( $1591 \text{ cm}^{-1}$ ) и низкоинтенсивный  $G^-$  ( $1570 \text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует о полупроводниковом типе углеродных нанотрубок. Отношение интенсивности между модами  $G$  и  $D$  является активно используемым параметром для измерения количества локализованных дефектов, которые могут влиять на перенос электронов при переходе нанотрубки в возбужденное состояние. Соотношение  $I_D/I_G$  для пленки ОУНТ составило 0.038, что говорит о небольшой дефектности исходных углеродных нанотрубок. Мода  $D$  (максимум  $1344 \text{ cm}^{-1}$ ) представлена уширенной полосой, что, вероятно, связано с наличием дефектов структурной упорядоченности различного рода, к которым можно отнести наличие





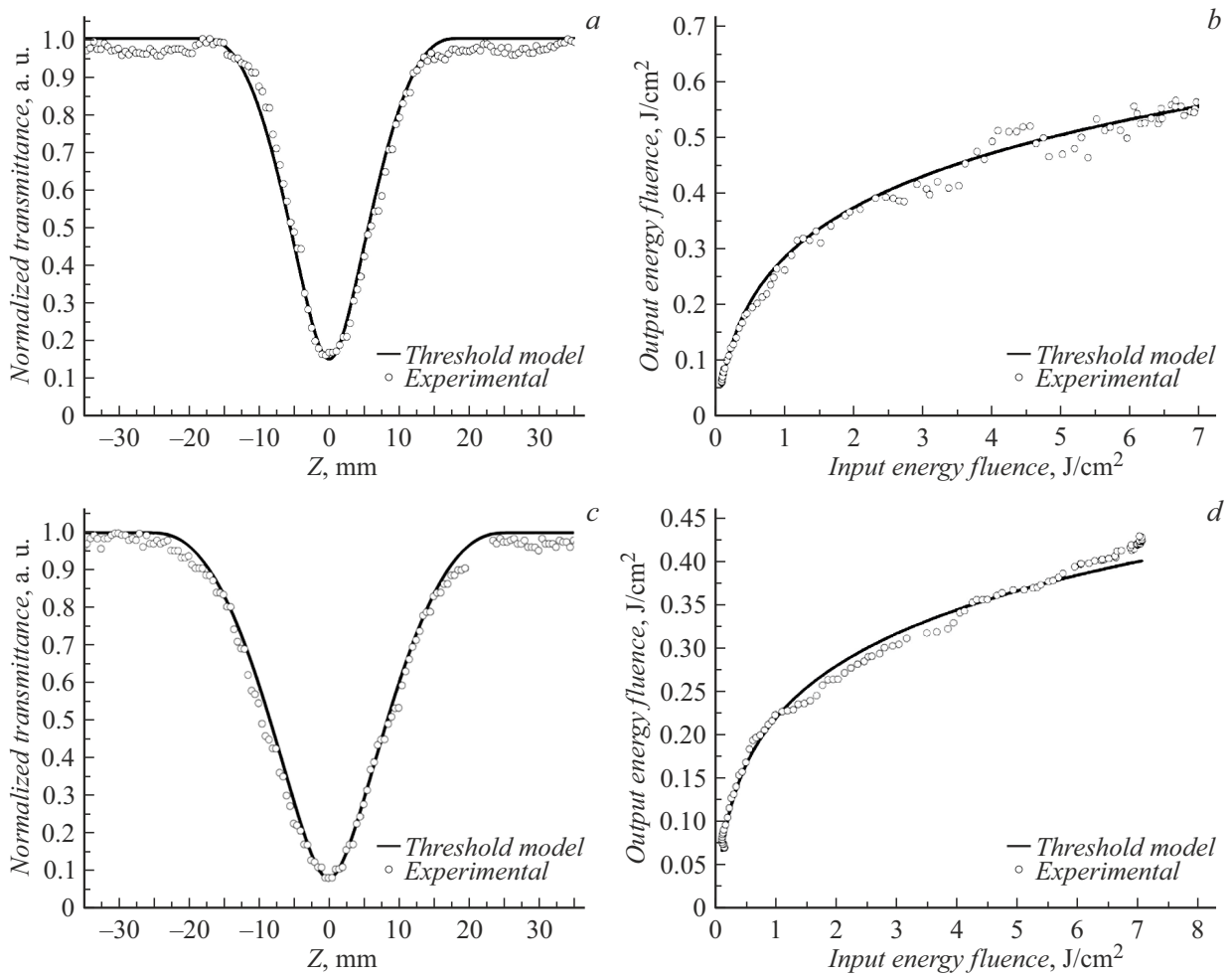
**Рис. 4.** Спектр КРС (a) и СЭМ изображения (b) используемых ОУНТ и спектры оптического пропускания дисперсных сред с ОУНТ в разных растворителях (c).

включений в плоскости нанотрубки пяти- или семигранников, аморфного углерода и т. д. На СЭМ изображениях (рис. 4, b) видны отдельные пучки ОУНТ с диаметром  $\sim 15$  nm. Углеродные нанотрубки имеют разную длину, которая может достигать  $\sim 5$  μm.

На графике зависимости линейного пропускания от длины волны для жидкой дисперсной среды с ОУНТ в ДМФА (рис. 4, c) видна область усиленного поглощения при приближении к 300 nm, однако на длине волны 350 nm линейное пропускание составляет уже  $\sim 65\%$ , что является приемлемым уровнем для использования данной дисперсной среды для фотонных применений. В области спектра 650–750 nm наблюдается небольшое плато, характерное для ОУНТ. В видимом и ближнем ИК диапазонах спектр линейного пропускания представляет собой однородную монотонную кривую со значением пропускания выше 70%. На полученных спектрах отсутствуют выраженные полосы поглощения, характерные для одиночных нанотрубок [24], что говорит о присутствии в среде несортированных жгутов нанотрубок, для которых свойственно размытие характерных отдельных

полос поглощения ОУНТ [25,26]. Водная среда с ОУНТ проявила схожее поведение в видимой и ближней ИК областях спектра, за исключением пика поглощения вблизи 970 nm, который связан с пиком поглощения воды.

По результатам ДРС исследований, выполненных через 24 h после создания образцов, получено, что в дисперсной среде, растворителем которой выступала вода, большой вклад в рассеяние света (около 25%) вносят крупные агломераты (более 5 μm), что говорит об увеличенном присутствии таких частиц и, соответственно, меньшей стабильности дисперсии. Перемещаясь в среде под действием броуновского или теплового движения, отдельные частицы скручиваются между собой и в дальнейшем могут выпадать в осадок, уменьшая истинную концентрацию наночастиц. В среде на основе ДМФА основной вклад в рассеяние (более 90%) вносят отдельные пучки ОУНТ с гидродинамическим радиусом порядка 250 nm. Это объясняется меньшим значением поверхностного натяжения для ДМФА, чем для воды, что облегчает диспергируемость ОУНТ.



**Рис. 5.** Графики зависимости нормированного пропускания от положения нанодисперсной среды относительно фокуса линзы (*a, c*) и графики зависимости экспозиции прошедшего лазерного излучения через среду от экспозиции воздействующего лазерного излучения (*b, d*).

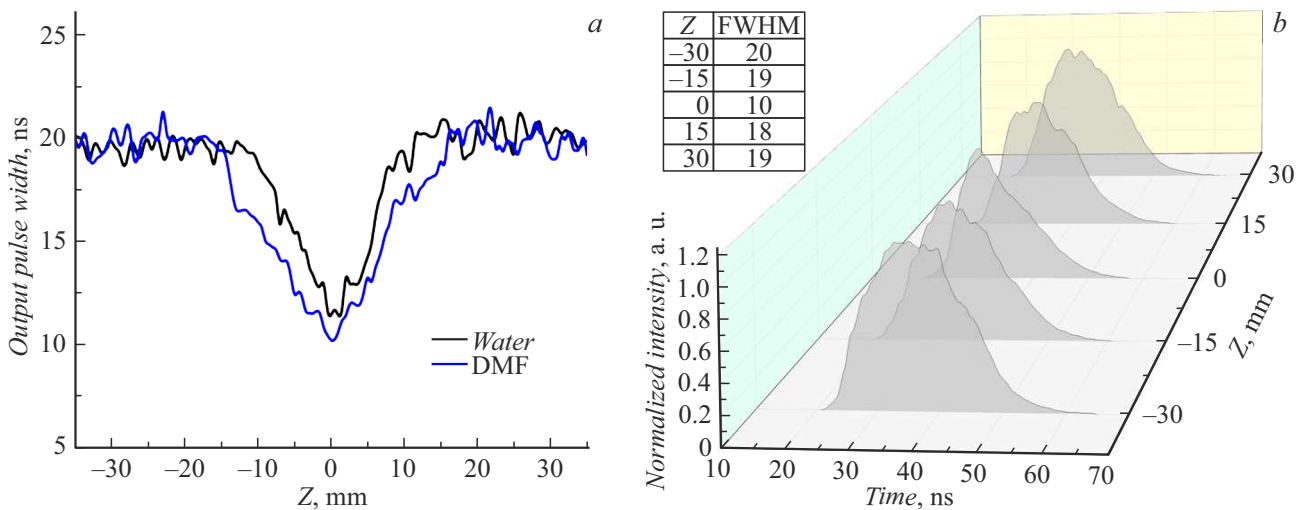
Значения нелинейно-оптических параметров исследованных дисперсных сред

Материал	Линейное пропускание, %	Линейный коэффициент поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Эффективный нелинейный коэффициент поглощения, $\text{cm/GW}$	Пороговая экспозиция лазерного излучения, $\text{J/cm}^2$
ОУНТ в воде	74	1.5	78	0.2
ОУНТ в ДМФА	73	1.57	135	0.17

## 2.2. Нелинейное ограничение в дисперсных средах с ОУНТ и возможные применения

По результатам экспериментов с помощью методик Z-сканирования и эксперимента с фиксированным положением образца, получены характерные зависимости, представленные на рис. 5. Для дисперсной среды с ОУНТ в воде (рис. 5, *a*) значение нормированного про-

пускания начинает снижаться, когда образец достигает значения  $\approx -15$  mm на оптической оси Z. По мере приближения к фокусу линзы нормированное пропускание снижается и в точке  $z = 0$ , соответствующей фокусу линзы, достигает уровня  $\approx 0.15$ . Затем нормированное пропускание постепенно восстанавливается до исходного уровня, что говорит о восстановлении дисперсной средой значения линейного пропускания. На графике



**Рис. 6.** График зависимости длительности прошедшего лазерного импульса (a) и временные профили луча (b) от положения образца относительно фокуса линзы.

зависимости экспозиции прошедшего лазерного излучения от экспозиции падающего на образец лазерного излучения (рис. 5, b) видны небольшие флуктуации энергии, которые могут объясняться присутствием в среде крупных агломератов и рассеянием излучения на них.

Дисперсная среда с ОУНТ в ДМФА проявляет больший нелинейно-оптический отклик, о чем свидетельствует более сильное снижение нормированного пропускания в фокусе линзы (до уровня 0.09) (рис. 5, c). Также стоит отметить, что отклонения значения пропускания от линейного начинается раньше, при положении образца на оптической оси в точке  $\approx -23$  mm. Это говорит о меньшем значении экспозиции лазерного излучения в сравнении с водной дисперсной средой. На графике зависимости экспозиции прошедшего лазерного излучения от падающей отсутствуют выбросы экспериментальных значений, что говорит о высокой стабильности дисперсной среды на основе ОУНТ в ДМФА. Кривая ограничения (рис. 5, d) имеет более резкий характер в сравнении с водной дисперсной средой.

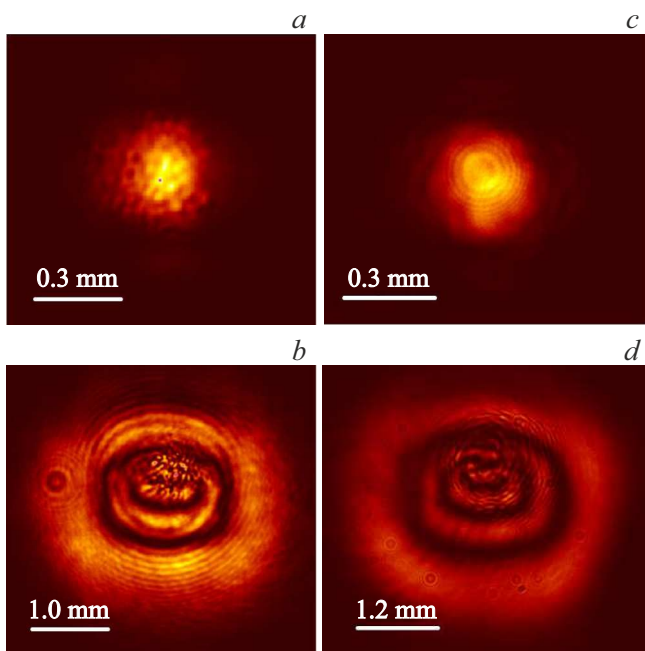
С помощью полученных зависимостей были получены значения линейного коэффициента, эффективного нелинейного коэффициента поглощения и пороговая экспозиция лазерного излучения для исследованных дисперсных сред. Результаты расчетов представлены в таблице.

Кроме регистрации изменения нормированного пропускания при Z-сканировании, так же было выполнено исследование зависимости длительности лазерного импульса, прошедшего через нанодисперсную среду на основе ОУНТ, от положения нанодисперсной среды при проведении эксперимента методом Z-сканирования (рис. 6). Вдали от фокуса, когда пропускание дисперсных сред не изменяется, длительность лазерного импульса, прошедшего через среду, также не изменяется и равна значению длительности импульса, воздействующего на среду. Когда нормированное пропускание снижается

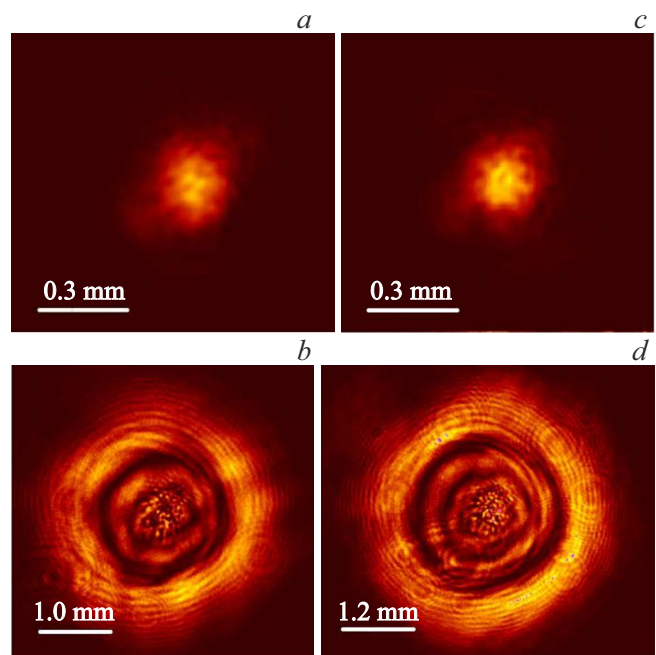
ниже уровня 0.8, значение длительности прошедшего импульса начинает уменьшаться и составляет  $\approx 12$  ns для водной дисперсной среды с ОУНТ и  $\approx 10$  ns для ОУНТ в ДМФА в фокусе линзы.

Изменение длительности импульса обусловлено проявлением нелинейно-оптических эффектов в дисперсной среде. При линейном взаимодействии форма переднего и заднего фронта лазерного импульса не изменяется. При нелинейном ограничении и уменьшении нормированного пропускания передний фронт также проходит без изменений (как видно на рис. 6, b при  $Z = 0$ ), в то время как задний фронт испытывает нелинейное взаимодействие и спадает более резко относительно линейного случая. Однако природа нелинейно-оптических процессов все еще обсуждается. Среди нелинейно-оптических эффектов, приводящих к ограничению наносекундных лазерных импульсов в средах с ОУНТ, отмечаются обратное насыщаемое поглощение [27], многофотонные процессы [28], эффекты нелинейного рассеяния на термоиндуцированных неоднородностях (микроплазмы или пузырьках растворителя) [29]. Известно, что в суспензиях углеродных нанотрубок оптическое ограничение в основном обусловлено нелинейным рассеянием на неоднородностях, образованных из-за нагрева, вызванного поглощением, в то время как в дисперсной среде солюбилизованного типа ограничение достигается благодаря нелинейному поглощению [30]. При этом, как правило, нелинейное ограничение является следствием не одного из нелинейно-оптических эффектов, а комбинацией нескольких процессов, при которой наблюдается синергетический эффект [31]. В частности, рассеяние может приводить к увеличению оптического пути фотонов внутри образца, что также приводит к увеличению поглощения [32].

Возможность нелинейного ограничения одиночных лазерных импульсов с наносекундной длительностью



**Рис. 7.** Интерференционные картины при воздействии квазинепрерывным излучением на нанодисперсные среды на основе ОУНТ в воде (*a, b*) и ДМФА (*c, d*) при вертикальном расположении образца: *a* —  $P = 10 \text{ mW}$ ,  $D_x = 290 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 290 \mu\text{m}$ ; *b* —  $P = 300 \text{ mW}$ ,  $D_x = 3000 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 2600 \mu\text{m}$ ; *c* —  $P = 10 \text{ mW}$ ,  $D_x = 290 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 290 \mu\text{m}$ ; *d* —  $P = 300 \text{ mW}$ ,  $D_x = 3500 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 3100 \mu\text{m}$ .



**Рис. 8.** Интерференционные картины при воздействии квазинепрерывным излучением на нанодисперсные среды на основе ОУНТ в воде (*a, b*) и ДМФА (*c, d*) при горизонтальном расположении образца: *a* —  $P = 10 \text{ mW}$ ,  $D_x = 290 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 290 \mu\text{m}$ ; *b* —  $P = 300 \text{ mW}$ ,  $D_x = 3200 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 3150 \mu\text{m}$ ; *c* —  $P = 10 \text{ mW}$ ,  $D_x = 290 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 300 \mu\text{m}$ ; *d* —  $P = 300 \text{ mW}$ ,  $D_x = 3600 \mu\text{m}$ ,  $D_y = 3600 \mu\text{m}$ .

делает дисперсные среды с ОУНТ перспективным материалом для использования в качестве ограничителей лазерного излучения для защиты светочувствительных матриц в оптических приборах. Значение линейного пропускания выше 70% позволяет добиться высокого уровня „полезного“ сигнала. Присутствие ОУНТ в виде жгутов в дисперсной среде позволяет обеспечить монотонность спектра оптического пропускания и обеспечивает отсутствие цветового искажения, что также является важным при создании оптических ограничителей для защиты органов зрения. Авторами предложена конструкция ограничителя, основным элементом которой является нелинейно-оптическая среда на основе ОУНТ. Для увеличения нелинейно-оптического отклика предложена софокусная система линз с фокусным расстоянием 4 см. Софокусное расположение линз также позволяет избежать изменения пространственной формы. Жидкая дисперсная среда с ОУНТ помещается в специальную ячейку со стеклами из фторида кальция. Длина оптического пути в ячейке изменяется специальными вставками.

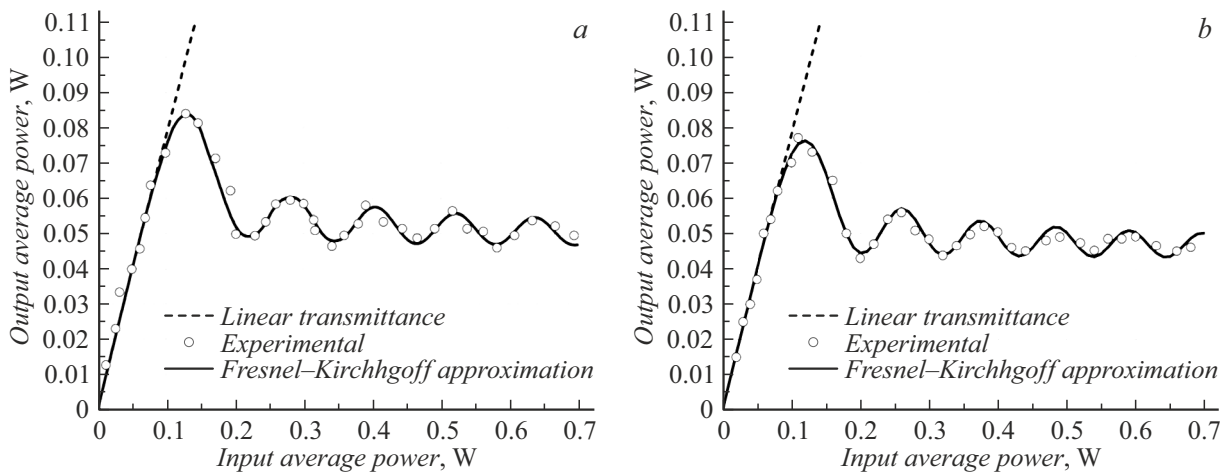
### 2.3. Нелинейное преломление в дисперсных средах с ОУНТ и возможные применения

Исследование свойств нелинейного преломления в дисперсных средах с ОУНТ выполнено с использовани-

ем фемтосекундного лазера на частоте повторения импульсов 80 МГц. Получены пространственные профили луча при различных мощностях излучения, воздействующего на образец (рис. 7). Диаметры луча по осям  $X$  и  $Y$  ( $D_x$  и  $D_y$  соответственно) определены по уровню  $1/e^2$ . При образовании дифракционных колец размер луча рассчитывался как радиус внешнего кольца. Во избежание засветки матрицы пространственного анализатора луча для разных мощностей были установлены разные значения выдержки. При малой средней мощности излучения ( $\sim 10 \text{ mW}$ ) прошедший луч имеет форму Гаусса с размером, аналогичным размеру луча в отсутствие образца. При мощности излучения  $P \approx 100 \text{ mW}$  лазерный луч начинает существенно расширяться. Кроме того, повышение мощности приводит к образованием кольцевидной структуры луча. Для дисперсной среды с ОУНТ в ДМФА получено большее расширение луча в сравнении с водной средой.

Возникновение такой интерференционной картины является следствием пространственной фазовой самомодуляции [33]. В дисперсной среде с ОУНТ под действием лазерного излучения изменяется показатель преломления  $n$  в соответствии с формулой (3). При этом из-за гауссовой формы лазерного луча, воздействующего на образец, в центре места облучения происходит более сильное изменение показателя преломления, чем по краям, что приводит к возникновению градиента пока-





**Рис. 9.** Зависимость прошедшей мощности от мощности воздействующего излучения для нанодисперсной среды ОУНТ в воде (а) и в ДМФА (б).

зателя преломления и, как следствие, возникновению самодефокусировки луча (т.е. его расширению).

Также показатель преломления влияет на скорость распространения излучения в среде. В связи с градиентным изменением показателя преломления разные части луча проходят через дисперсную среду с ОУНТ с разной скоростью, что приводит к возникновению разности фаз на выходе из образца. Из-за этого при попадании на экран (матрицу анализатора пространственного профиля луча) возникает картина в виде колец, где светлые кольца соответствуют интерференционным максимумам, а темные кольца — интерференционным минимумам.

При вертикальном расположении образца наблюдается асимметричность интерференционной картины, в отличие от горизонтального расположения образца, проявляющийся в виде уменьшения радиуса колец в верхней части луча (рис. 8). Данный сдвиг указывает на асимметричность фазовой неоднородности в дисперсной среде, которая может объясняться возникновением конвекционных тепловых потоков [34].

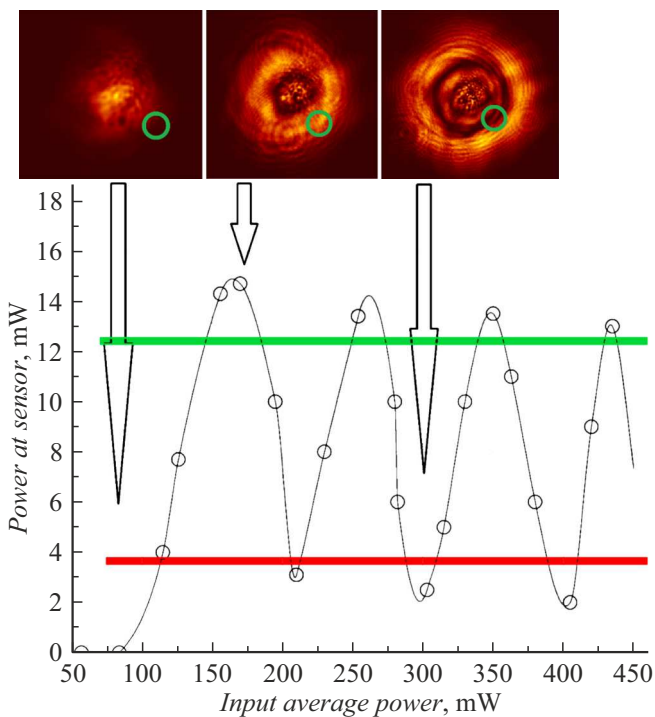
В случае вертикального расположения кюветы с дисперсной средой направление тепловых потоков перпендикулярно оси распространения лазерного луча, что приводит к искажению интерференционной картины. При горизонтальном расположении направление тепловых потоков коллинеарно лазерному лучу, таким образом конвекция не оказывает влияния на форму фазовой неоднородности и, как следствие, интерференционную картину.

Проявление дисперсной средой с ОУНТ пространственной фазовой самомодуляции может быть использовано как один из механизмов нелинейного ослабления мощности в ограничителях лазерного излучения. Для демонстрации ограничительных свойств дисперсных сред с ОУНТ получены зависимости мощности излучения, прошедшего через образец, от мощности излучения,

воздействующего на образец, при горизонтальном расположении кюветы (рис. 9).

При мощности менее 100 мВт наблюдается область линейного взаимодействия, когда весь лазерный луч попадает на детектор. Однако при расширении луча больше диаметра детектора возникает эффект ограничения мощности. Полученные зависимости имеют вид, схожий с формой зависимости для идеального ограничителя. Волнообразный вид кривой на графике объясняется попаданием на край детектирующей области светлых и темных колец. Кроме того, с помощью данной зависимости был определен нелинейный показатель преломления  $n_{nlin}$  дисперсных сред с ОУНТ, при этом в формулу (5) добавляются граничные условия, соответствующие диаметру открытой части детектора. Нелинейный показатель преломления определяется по методу наименьших квадратов, когда сумма отклонений значений аппроксимирующей функции (сплошная линия на графиках) от экспериментальных значений (точки на графиках) принимает наименьшее значение. Получены значения модуля нелинейного показателя преломления дисперсных сред с ОУНТ в воде и ДМФА ( $0.18 \pm 0.01$  cm<sup>2</sup>/MW и  $0.28 \pm 0.01$  cm<sup>2</sup>/MW), что говорит о сильном влиянии свойств растворителя на нелинейное преломление. Это может объясняться меньшим значением коэффициента теплопроводности ДМФА в сравнении с водой ( $0.19$  W/(m·K) против  $0.61$  W/(m·K)), что приводит к более резкому градиенту показателя преломления, а также указывает на тепловую природу нелинейного преломления в данных средах.

Кроме этого, авторами изучена возможность использования дисперсных сред с ОУНТ в качестве нелинейно-оптических переключателей для передачи сигнала в оптических системах связи. Для этого диафрагма перед датчиком мощности была переставлена таким образом, чтобы при малой мощности луч не проходил через открытую часть диафрагмы, но при расширении луча



**Рис. 10.** Передача логических „нулей“ и „единиц“ в зависимости от мощности излучения, воздействующего на дисперсную среду.

и возникновении интерференционных колец, излучение начало достигать датчика. На рис. 10 зеленым кругом показана область открытой части диафрагмы. По результатам эксперимента получена зависимость, характеризующая попадание интерференционных максимумов и минимумов (светлых и темных колец) в область детектора. Принимая интерференционный максимум за логическую „единицу“, а интерференционный минимум как логический „нуль“, можно осуществить полностью оптическую передачу сигнала, варьируя мощность лазерного излучения.

## Заключение

Жидкие дисперсные среды с ОУНТ способны проявлять различные нелинейно-оптические свойства в зависимости от характера лазерного воздействия. Экспериментальные схемы на основе наносекундного и фемтосекундного лазеров позволяют исследовать нелинейное ограничение и нелинейное преломление света соответственно.

Показано снижение нормированного пропускания дисперсных сред при воздействии одиночными наносекундными импульсами, которое также сопровождается изменением длительности импульса лазерного излучения. Высокая скорость нелинейно-оптического отклика делает такие материалы пригодными для сверхбыстрого ограничения и управления лазерным сигналом. Воздей-

ствие ультракороткими импульсами с высокой частотой повторения приводит к изменению показателя преломления дисперсных сред с ОУНТ. Нелинейное преломление света приводит к модуляции пространственной формы луча, которая заключается в его расширении, а также образовании интерференционных колец. Показано влияние конвекционных потоков, возникающих при воздействии лазерного излучения, на симметричность интерференционной картины. Улучшенный нелинейно-оптический отклик в средах в ДМФА объясняется меньшей теплопроводностью растворителя в сравнении с водой, что приводит к возникновению большего градиента показателя преломления в месте облучения. Показана возможность использования нелинейного преломления света в дисперсных средах с ОУНТ для нелинейного ограничения излучения с высокой частотой повторения импульсов, а также для переключения логических состояний посредством управления оптическим сигналом.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках крупного научного проекта при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2024-555 от 25 апреля 2024 года.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y.C. Shin, B. Wu, S. Lei, G.J. Cheng, Y. Lawrence. *Int. J. Manuf. Eng.*, **142** (11), 110818 (2020). DOI: 10.1115/1.4048397
- [2] R.M. Ma, R.F. Oulton. *Nat. Nanotechnol.*, **14** (1), 12 (2019). DOI: 10.1038/s41565-018-0320-y
- [3] X. Wang, Y. Cui, T. Li, M. Lei, J. Li, Z. Wei. *Adv. Opt. Mater.*, **7** (3), 1801274 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801274
- [4] N. Li, C.P. Ho, J. Xue, L.W. Lim, G. Chen, Y.H. Fu, L.Y.T. Lee. *Laser Photon. Rev.*, **16** (11), 2100511 (2022). DOI: 10.1002/lpor.202100511
- [5] P. Dong, Y.K. Chen, G.H. Duan, D.T. Neilson. *Nanophotonics*, **3** (4-5), 215 (2014). DOI: 10.1515/nanoph-2013-0023
- [6] P. Trocha, D. Ganin, M. Karpov, M.H.P. Pfeiffer, A. Kordts, J. Krockenberger, S. Wolf, P. Marin-Palomo, C. Weimann, S. Randel, W. Freude, T.J. Kippenberg, C. Koos. *Science*, **359** (6378), 887 (2018). DOI: 10.1126/science.aao3924
- [7] G.H. Lee, H. Moon, H. Kim, G.H. Lee, W. Kwon, S. Yoo, D. Myung, S.H. Yun, Z. Bao, S.K. Hahn. *Nat. Rev. Mater.*, **5** (2), 149 (2020). DOI: 10.1038/s41578-019-0167-3
- [8] J. Wu, J. Peng, B. Liu, T. Pan, H. Zhou, J. Mao, Y. Yang, C. Qiu, Y. Su. *Opt. Commun.*, **373**, 44 (2016). DOI: 10.1016/j.optcom.2015.07.045
- [9] L. Wu, Y. Dong, J. Zhao, D. Ma, W. Huang, Y. Zhang, Y. Wang, X. Jiang, Y. Xiang, J. Li, Y. Feng, J. Xu, H. Zhang. *Adv. Mater.*, **31** (14), 1807981 (2019). DOI: 10.1002/adma.201807981

- [10] D. Dai. Proc. IEEE, **106** (12), 2117 (2018). DOI: 10.1109/JPROC.2018.2822787
- [11] S. Fathpour. IEEE J. Quant. Electron., **54** (6), 1 (2018). DOI: 10.1109/JQE.2018.2876903
- [12] T.C. Wei, S. Mokkapati, T.Y. Li, C.H. Lin, G.R. Lin, C. Jagadish, J.H. He. Adv. Funct. Mater., **28** (18), 1707175 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201707175
- [13] D. Dini, M.J.F. Calvete, M. Hanack. Chem. Rev., **116** (22), 13043 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00033
- [14] P. Kabaciński, T.M. Kardaś, Y. Stepanenko, C. Radzewicz. Opt. Express, **27** (8), 11018 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.011018
- [15] P. Khan, R.K. Yadav, A. Mondal, C.S. Rout, K.V. Adarsh. Opt. Mater., **120**, 111459 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111459
- [16] S. Pascal, S. David, C. Andraud, O. Maury. Chem. Soc. Rev., **50** (11), 6613 (2021). DOI: 10.1039/D0CS01221A
- [17] М.С. Савельев, П.Н. Василевский, Ю.П. Шаман, А.Ю. Толбин, А.Ю. Герасименко, С.В. Селищев. ЖТФ, **93** (4), 511 (2023). [M.S. Savelyev, P.N. Vasilevsky, Yu.P. Shaman, A.Yu. Tolbin, A.Yu. Gerasimenko, S.V. Selishchev. Tech. Phys., **68** (4), 476 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.04.55939.281-22]
- [18] L. Wu, X. Jiang, J. Zhao, W. Liang, Z. Li, W. Huang, Z. Lin, Y. Wang, F. Zhang, S. Lu, Y. Xiang, S. Xu, J. Li, H. Zhang. Laser Photon. Rev., **12** (12), 1800215 (2018). DOI: 10.1002/lpor.201800215
- [19] J. Wang, Y. Chen, W.J. Blau. J. Mater. Chem., **19** (40), 7425 (2009). DOI: 10.1039/B906294G
- [20] P.N. Vasilevsky, M.S. Savelyev, A.Yu. Tolbin, A.V. Kuksin, Y.O. Vasilevskaya, A.P. Orlov, Y.P. Shaman, A.A. Dudin, A.A. Pavlov, A.Yu. Gerasimenko. Photonics, **10** (5), 537 (2023). DOI: 10.3390/photonics10050537
- [21] W.B. Cho, J.H. Yim, S.Y. Choi, S. Lee, A. Schmidt, G. Steinmeyer, U. Griebner, V. Petrov, D.-I. Yeom, K. Kim, F. Rotermund. Adv. Funct. Mater., **20** (12), 1937 (2010). DOI: 10.1002/adfm.200902368
- [22] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R.B. Weisman, B. Lounis. Nano Lett., **7** (5), 1203 (2007). DOI: 10.1021/nl062933k
- [23] S.A. Tereshchenko, M.S. Savelyev, V.M. Podgaetsky, A.Yu. Gerasimenko, S.V. Selishchev. J. Appl. Phys., **120** (9), 093109 (2016). DOI: 10.1063/1.4962199
- [24] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley. Science, **297** (5581), 593 (2002). DOI: 10.1126/science.1072631
- [25] A.G. Ryabenko, T.V. Dorofeeva, G.I. Zvereva. Carbon, **42**, 1523 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.005
- [26] С.Д. Шандаков, М.В. Ломакин, А.Г. Насибулин. Письма в ЖТФ, **42** (21), 23 (2016). [S.D. Shandakov, M.V. Lomakin, A.G. Nasibulin. Tech. Phys. Lett., **42** (11), 1071 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016110080]
- [27] B. Anand, S.A. Ntim, V.S. Muthukumar, S.S.S. Sai, R. Philip, S. Mitra. Carbon, **49** (14), 4767 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.06.086
- [28] J. Shi, H. Chu, Y. Li, X. Zhang, H. Pan, D. Li. Nanoscale, **11** (15), 7287 (2019). DOI: 10.1039/C8NR10174D
- [29] Y. Chen, Y. Lin, Y. Liu, J. Doyle, N. He, X. Zhuang, J. Bai, W.J. Blau. J. Nanosci. Nanotechnol., **7** (4-5), 1268 (2007). DOI: 10.1166/jnn.2007.308
- [30] S. Rahman, S. Mirza, A. Sarkar, G.W. Rayfield. J. Nanosci. Nanotechnol., **10** (8), 4805 (2010). DOI: 10.1166/jnn.2010.2746
- [31] K. Mansour, M.J. Soileau, E.W. Van Stryland. JOSA B, **9** (7), 1100 (1992). DOI: 10.1364/JOSAB.9.001100
- [32] M.S. Savelyev, A.Y. Gerasimenko, P.N. Vasilevsky, Y.O. Fedorova, T. Groth, G.N. Ten, D.V. Telyshev. Anal. Biochem., **598**, 113710 (2020). DOI: 10.1016/j.ab.2020.113710
- [33] Y. Liao, C. Song, Y. Xiang, X. Dai. Ann. Phys., **532** (12), 2000322 (2020). DOI: 10.1002/andp.202000322
- [34] Y. Shi, Y. Gao, Y. Hu, Y. Xue, G. Rui, L. Ye, B. Gu. Opt. Lasers Eng., **158**, 107168 (2022). DOI: 10.1016/j.optlaseng.2022.107168