

03;07

## Оптическое ограничение в наноразмерных продуктах лазерного пиролиза диэлектрической жидкости

© Г.М. Михеев, Д.Л. Булатов, Т.Н. Могилева, А.В. Окотруб,  
Е.В. Шляхова, О.Г. Абросимов

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

E-mail: gmmikheev@udmnet.ru

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 8 сентября 2006 г.

Показано, что воздействие мощных импульсов неодимового лазера миллисекундной длительности на диэлектрические жидкости в присутствии катализатора ферроцена приводит к образованию наноразмерных углеродных частиц квазисферической формы, имеющих сложную и оригинальную структуру. Установлено, что полученные растворы обладают свойством оптического ограничения для импульсного излучения наносекундной длительности первой и второй гармоники неодимового лазера.

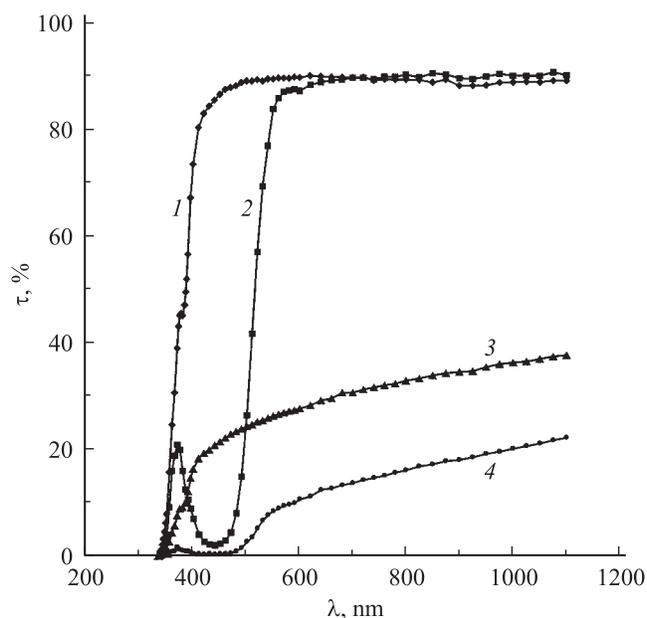
PACS: 42.25.Fx, 42.70.Gi

В последнее время появилось большое количество публикаций, посвященных исследованиям нелинейно-оптических свойств наноразмерных частиц. Одним из ярких примеров нелинейного взаимодействия мощного оптического излучения с наночастицами является эффект оптического ограничения [1–6]. Одним из известных материалов, используемых при оптическом ограничении, являются различные наноструктурированные формы углерода, растворенные в жидкостях. Известно, что растворы различных форм фуллеренов в толуоле обладают свойством оптического ограничения лазерного излучения только в видимой области оптического спектра [7], а растворы углеродных нанотрубок обладают нелинейно-оптическими свойствами в широкой области спектра [8]. Однако технология получения устойчивых растворов нанотрубок в воде является достаточно сложной задачей. В связи с этим представляет интерес поиск новых методов получения углеродных

материалов, обладающих свойством оптического ограничения. Целью данной работы является исследование возможности синтеза углеродных наночастиц из диэлектрических жидкостей методом лазерного пиролиза для использования их при оптическом ограничении лазерного излучения.

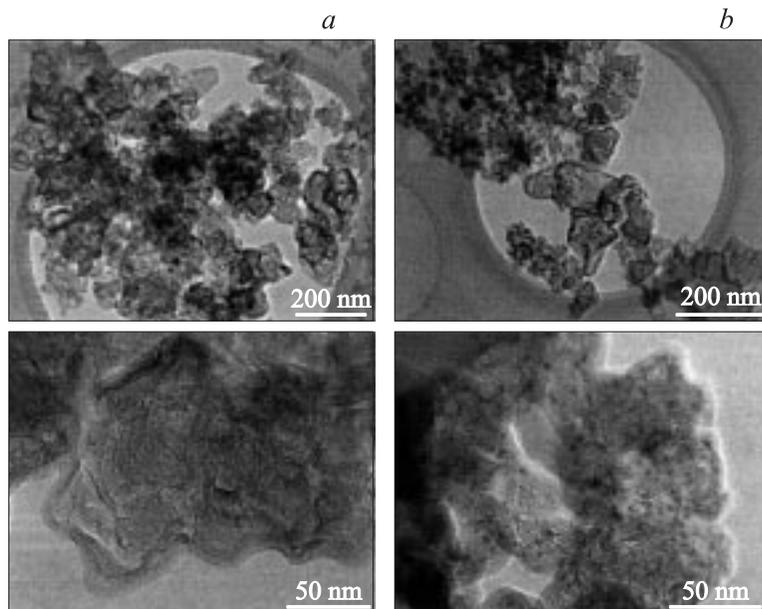
В экспериментах в качестве диэлектрических жидкостей было выбрано трансформаторное масло марок ГК и Т-1500, а в качестве катализатора процесса пиролиза — ферроцен, имеющий химическую формулу  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Первоначально были измерены спектры оптического пропускания исследуемых жидкостей с помощью спектрофотометра СФ-26. Для этого использовались стеклянные оптические кюветы толщиной 1 мм. Как видно из рис. 1 (кривая 1), исходное трансформаторное масло марки Т-1500 практически прозрачно в диапазоне длин волн от 450 до 1100 нм. Существенное поглощение оптического излучения наблюдается при длинах волн меньших 400 нм. Добавка ферроцена в масло приводит к смещению края полосы поглощения в красную область (рис. 1, кривая 2), что связано с наличием широкой полосы поглощения ферроцена в области длины волны 450 нм. Специальные измерения показали, что для трансформаторного масла марок ГК и Т-1500 коэффициенты экстинкции имеют конечную величину и на длине волны неодимового лазера 1064 нм составляют  $7.4 \cdot 10^{-2}$  и  $4.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  соответственно

Для лазерного пиролиза диэлектрической жидкости применялось излучение промышленного лазера „Квант-15“ на длине волны 1064 нм длительностью импульсов 3 мс. Излучение лазера с помощью силового световода типа „кварц–кварц“ с диаметром сердцевины 0.5 мм направлялось в объем жидкости. При этом выходной торец световода находился внутри масла, а энергия импульсного излучения на выходе световода составляла около 2.3 Дж. Заметим, что имеется работа [9], в которой углеродные наночастицы получались непосредственной фокусировкой мощного наносекундного излучения лазера на углеродный стержень, помещенный в дистиллированную воду. Наши эксперименты показали, что взаимодействие каждого импульса лазера с трансформаторным маслом сопровождается выделением некоторой порции газообразного вещества и углеродного материала в виде небольшого сгустка, приводящего к уменьшению коэффициента пропускания жидкости. По мере нарастания количества вспышек эффективность разложения масла за каждый последующий лазерный импульс возрастала, что визуально наблюдалось в увеличении количества образующегося углеродного



**Рис. 1.** Зависимости коэффициентов пропускания стеклянной кюветы  $\tau$  толщиной 1 mm с исследуемой жидкостью от длины волны света  $\lambda$ : 1 — чистое трансформаторное масло Т-1500, 2 — пятипроцентный раствор ферроцена в масле, 3 — чистое масло после воздействия 350 импульсов лазера, 4 — пятипроцентный раствор ферроцена в масле после воздействия 100 импульсов лазера.

материала и коэффициента поглощения жидкости. При прочих равных условиях разложение трансформаторного масла марки ГК происходило эффективнее, чем марки Т-1500. Было установлено, что при добавке ферроцена эффективность разложения жидкости также возрастала. Примечательно, что коэффициент пропускания исходного масла Т-1500 и его раствора с ферроценом практически не зависит от длины волны в диапазоне от 600 до 1100 nm (рис. 1, кривые 1, 2). Продукты лазерного пиролиза имеют другие оптические характеристики. В указанном диапазоне длин волн коэффициент пропускания масла после лазерного пиролиза монотонно увеличивается с увеличением длины волны (рис. 1, кривые 3 и 4). Необходимо отметить, что похожие оптические спектры пропускания имеют растворы углеродных нанотрубок в воде [8].

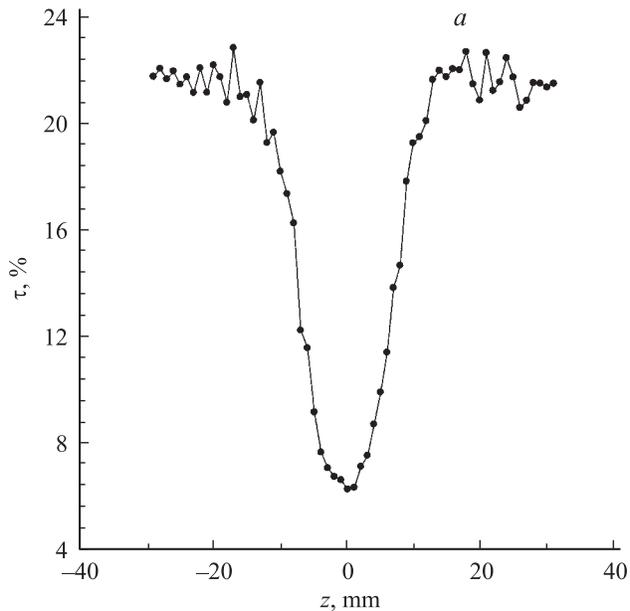


**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение наночастиц, полученных при лазерном пиролизе чистого трансформаторного масла Т-1500 (*a*) и при его пиролизе в присутствии катализатора ферроцена (*b*).

Для электронно-микроскопического исследования образцы углеродных наночастиц были выделены из раствора трансформаторного масла путем осаждения в диэтиловом эфире ( $C_2H_5)_2O$  и фильтровании с промывкой эфиром. На рис. 2 представлены микрографии наночастиц, образовавшихся в результате облучения кюветы с чистым трансформаторным маслом (*a*) и при добавке в масло 5% ферроцена (*b*). Электронно-микроскопическое исследование было проведено на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 100С, имеющем разрешающую способность  $5 \text{ \AA}$  по точкам. В обоих образцах наночастицы с характерным размером около  $50 \text{ nm}$  объединены в агломераты с размером около  $0.5 \mu\text{m}$ . Наночастицы имеют сложную и оригинальную структуру, обусловленную особенностями их синтеза. При быстром разогреве масла до температуры пиролиза углеродные атомы образуют наиболее термодинамически стабильную форму углерода — графено-

вые слои. Однако в силу ограниченной диффузии и в условиях высоких градиентов температур образование графитоподобных слоев на периферии частицы и во внутренней части идет по-разному. На поверхности наночастиц образуется замкнутый обобщенный слой толщиной 5–10 нм. В формировании такой оболочки участвует 15–30 графеновых слоев. Внутренняя часть наночастиц состоит также из графитоподобных слоистых структур, но существенно более тонких, чем внешняя оболочка. Электронно-микроскопические измерения показывают, что эти внутренние слои состоят преимущественно из 1–5 графеновых слоев. Добавка в масло 5% ферроцена существенно не изменила морфологию углеродных наночастиц. Однако электронно-микроскопическое исследование (рис. 2, *b*) выявило на поверхности углеродных частиц кластеров железа размером около 5 нм. Наночастицы железа равномерно распределены по поверхности графитовых слоев. По-видимому, образование наночастиц железа и углерода происходило в течение одного процесса.

Оптическое ограничение в продуктах лазерного пиролиза трансформаторного масла исследовалось стандартной методикой *z*-сканирования с открытой диафрагмой (см., например, [10]). При этом использовалось одномодовое излучение первой и второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с пассивной модуляцией добротности [11]. Длительность лазерных импульсов на длине волны 1064 и 532 нм составляла 20 и 16 пс соответственно. В экспериментах кювета с исследуемой жидкостью сканировалась вдоль оптической оси вблизи фокуса собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 мм. При этом энергии лазерных импульсов на входе и на выходе измерительной ветви, состоящей из собирающей линзы и оптической кюветы, измерялись с помощью автоматизированной многоканальной системы регистрации лазерных импульсов [12] с усреднением по 30 вспышкам лазера, работающего с заданной частотой повторения 1 Hz. Эксперименты по *z*-сканированию проводились по истечении нескольких суток после заполнения оптической кюветы трансформаторным маслом, обработанным лазерным излучением в присутствии катализатора ферроцена. В течение этого времени наиболее крупные фракции углеродного материала оседали на дно кюветы. Необходимо отметить, что углеродные частицы, полученные при пиролизе трансформаторного масла без катализатора, оседали не только на дне кюветы, но и на ее стенках. При этом на стенках кюветы образовывались многочисленные конгломераты, достигающие в своих размерах до 0.5 мм<sup>2</sup>. Поэтому исследования нелинейно-оптических свойств таких растворов не проводились. Результаты экспериментов



**Рис. 3.** Экспериментальные результаты  $z$ -сканирования, полученные для кюветы с исследуемой жидкостью (см. рис. 1, кривая 4) и линзы с фокусным расстоянием 100 мм:  $a$  — длина волны излучения лазера 1064 нм, энергия импульса 150  $\mu\text{J}$ ;  $b$  — длина волны излучения лазера 532 нм, энергия импульса 14  $\mu\text{J}$ .

по  $z$ -сканированию представлены на рис. 3. Необходимо отметить, что при  $z = 0$  кювета с исследуемой жидкостью находилась в фокусе собирающей линзы, а импульсная энергия лазерного излучения на входе измерительной ветви была постоянной, равной 14 и 150  $\mu\text{J}$  на длине волны 532 и 1064 нм соответственно. Для экспериментальной зависимости, представленной на рис. 3,  $a$ , плотность мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм вдали от точки фокуса фокусирующей линзы составляла 0.2 MW/cm<sup>2</sup>, а в точке фокуса — 40 MW/cm<sup>2</sup>. Для зависимости, полученной на длине волны 532 нм (рис. 3,  $b$ ), плотности мощности в указанных точках были примерно в 10 раз меньше. Таким образом, рис. 3 наглядно демонстрирует, что подвергнутое лазерному пиролизу в присутствии ферроцена трансформаторное масло Т-1500

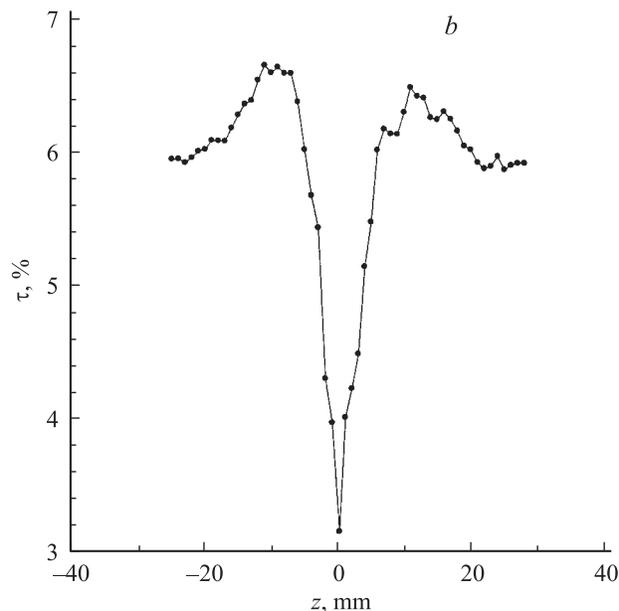


Рис. 3 (продолжение).

толщиной слоя 1 mm имеет коэффициент пропускания  $\tau$ , зависящий от плотности мощности света, т.е. обладает свойством оптического ограничения импульсной лазерной мощности.

Считается, что механизмом, ответственным за оптическое ограничение в водных растворах углеродных нанотрубок, является нелинейное рассеяние света на газовых пузырьках, возникающих в жидкости за счет лазерной сублимации углеродного материала [13]. В нашем случае образование газовых пузырьков в поле наносекундных лазерных импульсов может возникать и в результате разложения трансформаторного масла из-за частичного поглощения жидкой средой энергии проходящего импульса лазера. Разложение масла, в свою очередь, приводит к выделению дополнительного количества углеродного материала, увеличивающего коэффициент поглощения лазерной мощности. Действительно, в наших экспериментах в режиме оптического ограничения образование газовых пузырьков, а также углеродного материала и их всплывание на свободную поверхность жидкости наблюдались невооруженным глазом.

Это свидетельствует о том, что оптическое ограничение в наноразмерных продуктах лазерного пиролиза диэлектрических жидкостей имеет свои специфические особенности, что является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в данной работе экспериментально показано, что лазерный пиролиз трансформаторного масла сопровождается существенным изменением его спектра оптического пропускания и приводит к образованию наноструктурированного углеродного материала. Продукты лазерного пиролиза трансформаторного масла обладают свойством оптического ограничения в видимой и инфракрасной областях оптического спектра.

## Список литературы

- [1] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 510–514.
- [2] *Коровин С.Б., Орлов А.Н., Прохоров А.М.* и др. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 9. С. 817–820.
- [3] *Jin Z., Huang L., Goh S.H.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 352. P. 328–333.
- [4] *Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 336–340.
- [5] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Усманов Т.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 2. С. 341–346.
- [6] *Михеева О.П., Сидоров А.И.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 6. С. 16–19.
- [7] *Dou K., Knobbe E.T.* // J. of Nonlinear Optical Physics & Materials. 2000. V. 9. N 3. P. 269–287.
- [8] *Liu L., Zhang S., Hu T.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 191–195.
- [9] *Chen G.X., Hong M.H., Chong T.C., Elim H.I.* et al. // J. of Applied Physics. 2004. V. 95. N 3. P. 1455–1459.
- [10] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К.* и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 8. С. 58–63.
- [11] *Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н.* // Квантовая электроника. 1992. Т. 19. № 1. С. 45–47.
- [12] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г.* // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107.
- [13] *Vivien L., Riehl D., Hache F., Anglaret E.* // J. of Nonlinear Optical Physics & Materials. 2000. V. 9. N 3. P. 297–307.