

03;07

Светоиндуцированная прозрачность суспензии нанокристаллических частиц луковичной структуры

© Г.М. Михеев, В.Л. Кузнецов, Д.Л. Булатов, Т.Н. Могилева,
С.И. Мосеенков, А.В. Ищенко

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
Институт катализа СО РАН, Новосибирск
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 24 июля 2008 г.

Обнаружен эффект светоиндуцированной прозрачности суспензии нанокристаллических частиц луковичной структуры (УЛС) в N,N-диметилформамиде (ДМФ), возникающий под действием мощного импульсного лазерного излучения ($\lambda = 1064$ nm). УЛС были получены из взрывных нанокристаллов (НА) методом высокотемпературного отжига в вакууме и диспергировались в ДМФ посредством ультразвука. Показано, что оптическая плотность таким образом приготовленной суспензии после лазерной обработки существенно уменьшается в видимой и ближней инфракрасной области оптического спектра, но увеличивается в области длин волн менее 400 nm.

PACS: 42.25.Fx, 42.70.Gi

В последнее время появилось достаточно много работ по исследованию нелинейно-оптических свойств суспензий различных нанокристаллических частиц (сажи, фуллеренов, одностенных и многостенных нанотрубок и др.) в жидкостях [1–7]. Эти исследования представляют интерес с точки зрения создания ограничителей мощности лазерного излучения, предназначенных для защиты светочувствительных сенсоров и глаз человека от оптического повреждения. Актуальность этих работ также обусловлена с необходимостью разработки нелинейно-оптических самопросветляющихся затворов для создания лазеров с пассивной синхронизацией мод, работающих на различных длинах волн [8–10]. Однако экспериментальных работ по исследованию нелинейно-оптических свойств УЛС, являющегося другой формой углерода, достаточно мало [11]. В связи с этим представляет интерес дальнейшее исследование особен-

ностей взаимодействия мощного лазерного излучения с суспензиями УЛС, что является целью данной работы.

В данной работе образцы УЛС были получены отжигом взрывных наноалмазов в вакууме при температуре 1800 К [12]. Первичные частицы алмазов имели средний размер около 4.5 nm, объединены в агрегаты размером 100–200 nm. При отжиге НА каждая его частица графитизируется и превращается в частицу УЛС, при этом наличие связей между первичными частицами НА приводит к формированию замкнутых искривленных графеновых оболочек, связывающих несколько частиц УЛС в более крупные агломераты с размерами, приблизительно соответствующими размерам первичных агрегатов НА.

Порошки УЛС диспергировали посредством ультразвукового воздействия в ДМФ. Оказалось, что суспензии с концентрацией УЛС 1 mg на 1 ml стабильны во времени (наблюдается лишь незначительный осадок по прошествии 9 месяцев после их приготовления). По данным фотон-корреляционной спектроскопии (прибор Nicomp 380 ZLS, PSS) агломераты УЛС имели средний размер ~ 170 nm.

Эксперименты проводились с применением одномодового YAG:Nd³⁺-лазера (длина волны излучения $\lambda = 1064$ nm) с пассивной модуляцией добротности с длительностью импульсов излучения, равной 20 ns по оптической схеме, описанной в [13]. При этом стеклянная кювета толщиной 1 mm с исследуемой суспензией располагалась в фокусе собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 mm. Размеры сфокусированного излучения в зоне перетяжки составляли 100 μ m. Энергии лазерных импульсов на входе (ϵ_{in}) и на выходе (ϵ_{out}) измерительной ветви, состоящей из собирающей линзы и оптической кюветы, измерялись с помощью автоматизированной многоканальной системы регистрации лазерных импульсов [14]. Это позволяло рассчитывать коэффициент пропускания $\tau = \epsilon_{out}/\epsilon_{in} \cdot 100\%$ кюветы с исследуемой суспензией при каждой вспышке лазера. Лазерные импульсы генерировались с заданной частотой повторения 1 Hz.

Эксперименты показали, что в исследуемых суспензиях наблюдается эффект светоиндуцированной прозрачности, при котором после определенного количества вспышек N_{cr} область суспензии, взаимодействующая с лазерным излучением, становится практически прозрачной, о чем свидетельствует кривая, представленная на рис. 1, а. В ходе экспериментов было установлено, что значение N_{cr} зависит от энергии импульса ϵ_{in} лазерного излучения на входе оптической кюветы и

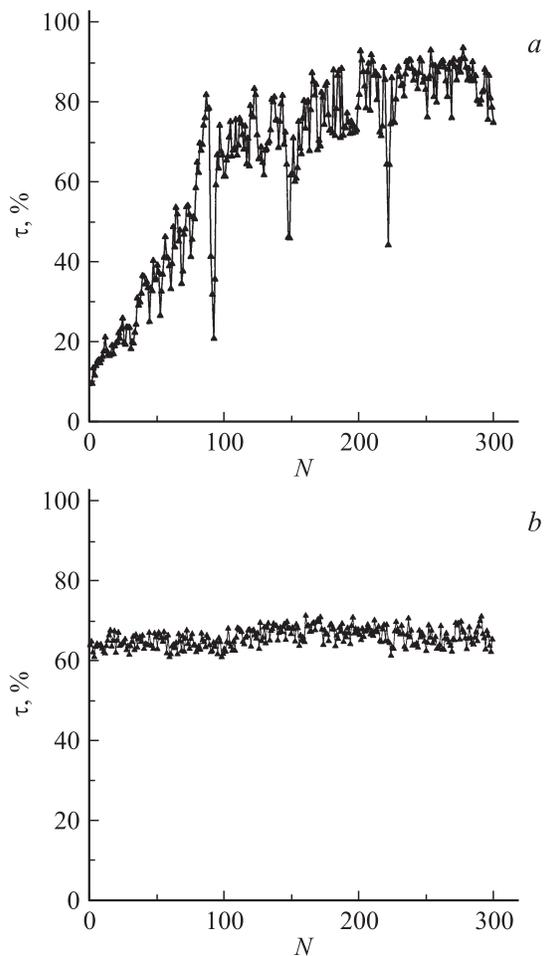


Рис. 1. Коэффициент пропускания τ кюветы толщиной 1 mm с исследуемой суспензией от количества вспышек N для $z = 0$ (*a*) и $z = 23$ mm (*b*) при фиксированной энергии импульса $\epsilon_{in} = 0.5$ mJ.

расстояния z , характеризующего положение кюветы на оптической оси относительно перетяжки пучка с координатой $z = 0$. Для примера на рис. 1, *a* и *b* представлены зависимости $\tau(N)$, полученные при

одном и том же значении $\epsilon_{in} = 0.5 \text{ mJ}$, но при разных значениях z , следовательно, при разных плотностях мощности излучения. Видно, что вдали от фокуса $z > 20 \text{ mm}$ при низкой плотности мощности излучения (рис. 1, *b*) коэффициент пропускания суспензии составляет примерно 65% и остается постоянным в процессе многократного воздействия лазерными импульсами. При большой плотности мощности излучения около 300 MW/cm^2 , когда кювета с исследуемой суспензией располагается в фокусе линзы ($z = 0$), лазерные импульсы, попадающие в кювету первыми, испытывают оптическое ограничение и проходят через слой суспензии с потерей более 80% своей энергии (рис. 1, *a*). (Это на качественном уровне согласуется с экспериментальными результатами по оптическому ограничению, полученными в водной суспензии УЛС [11]). Однако с увеличением количества вспышек лазера N коэффициент пропускания τ возрастает так, что при $N > 80$ вспышек оптическое ограничение сменяется просветлением и суспензия в зоне лазерного воздействия практически становится прозрачной. Таким образом, лазерное воздействие на одно и то же место кюветы с исследуемой суспензией приводит практически к полному просветлению поглощающей суспензии. Примечательно, что на рис. 1, *a* наблюдаются участки случайного „провального“ уменьшения τ , которые после нескольких вспышек лазера снова меняются участками возрастания.

На рис. 2 показано изображение просветленного участка суспензии, образовавшегося после 900 вспышек лазера в течение 15 min. Фотография была получена с помощью фотокамеры Canon EOS 20D с объективом для макросъемки (EFS 60 mm f/2.8 Macro USM). Видно, что просветленная фракция суспензии, возникающая в точке взаимодействия лазерного излучения с ней (точка 2) за счет тепловой конвекции с очень маленькой скоростью ($2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$), поднимается вверх и в определенный момент времени принимает форму „гриба“. Таким образом, просветленная часть суспензии является стабильной фракцией, и поэтому такое лазерное просветление существенно отличается от кратковременного просветления среды, возможного, например, в нанокристаллитах кремния, помещенных в глицерин [10], а так же в фуллереносодержащей среде при последовательном воздействии двух лазерных импульсов [14]. Необходимо добавить, что увеличение количества просветленной части жидкости происходит за счет непрерывного поступления в зону взаимодействия 2 свежей порции суспензии. Примечательно, что на определенной высоте кюветы просветленная часть

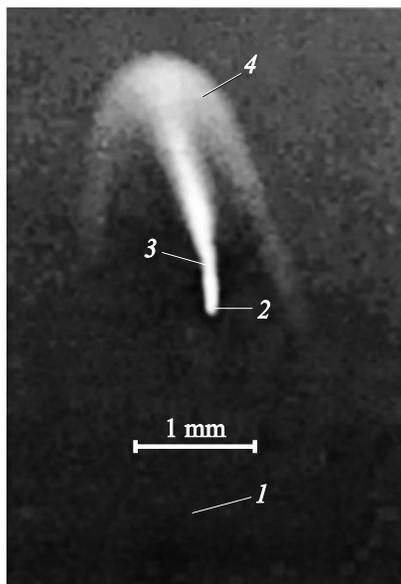


Рис. 2. Изображение участка просветленной суспензии: *1* — исследуемая суспензия, *2* — область взаимодействия сфокусированного луча с суспензией (луч лазера был направлен перпендикулярно к плоскости рисунка), *3, 4* — просветленная часть суспензии, распространяющаяся вверх и вниз под действием тепловой конвекции.

суспензии начинает расплываться во все стороны, в том числе и вниз. В соответствии с вышесказанным случайные провальные уменьшения τ , показанные на рис. 1, *a*, можно объяснить неравномерным поступлением непросветленной части суспензии в зону взаимодействия лазерного излучения с жидкостью.

Представляет интерес выяснение механизма лазерного просветления. Одним из путей решения этой задачи является проведение сравнительных исследований спектра оптической плотности исходной суспензии и образовавшихся продуктов суспензии после многократного лазерного воздействия. Для этого исходная суспензия, находящаяся в оптической кювете, подвергалась воздействию сфокусированного лазерного излучения в течение нескольких суток при постоянном переме-

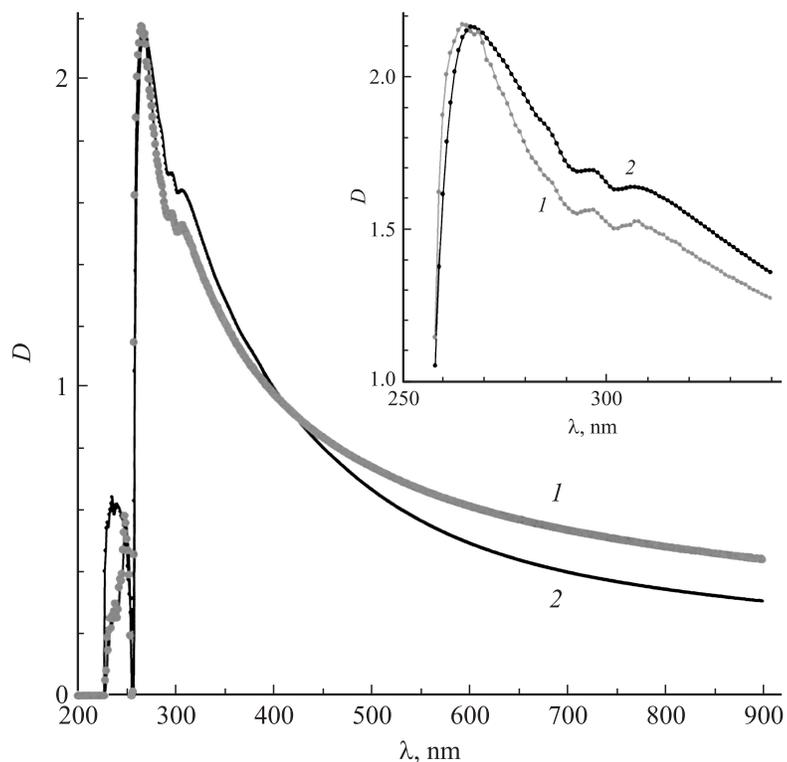


Рис. 3. Зависимости оптической плотности D исходной (1) и обработанной лазерным излучением (2) суспензией УЛС в ДМФ от длины волны света λ (кварцевая кювета толщиной 2.09 mm).

шивании продуктов взаимодействия. Спектры поглощения полученных суспензий исследовались с помощью сканирующего двухлучевого УФ-спектрометра Lamda 650 (PerkinElmer). При этом в качестве опорной кюветы использовалась кварцевая кювета толщиной 2.09 mm, заполненная ДМФ, а измерительные кюветы выбирались точно такими же.

На рис. 3 показаны полученные результаты, где кривые 1 и 2 представляют собой зависимости оптической плотности D от длины волны λ для исходной и обработанной лазерным излучением суспензии соответственно. (Следует отметить, что полоса сильного поглощения

ДМФ наблюдается при $\lambda < 260 \text{ nm}$). Примечательной особенностью полученных кривых поглощения является то, что они имеют несколько точек пересечения. Наиболее значимой из них является точка пересечения на длине волны $\lambda_0 = 414 \text{ nm}$. Как видно из рисунка, при $\lambda > \lambda_0$ кривая 1 расположена выше кривой 2 и в основном лежит ниже нее при $\lambda < \lambda_0$. Это означает, что лазерное воздействие на суспензию УЛС в диметилформамиде приводит к образованию суспензии, более прозрачной в видимой и ближней инфракрасной области спектра. В то же время образовавшаяся фракция суспензии представляет собой более поглощающую среду для света сине-фиолетовой и ультрафиолетовой областей. Таким образом, под воздействием сфокусированного лазерного излучения исследуемая суспензия просветляется в видимой и ближней инфракрасной области оптического спектра, что находится в согласии с выше представленными результатами исследований (рис. 1, а, рис. 2). Другой важной особенностью полученных зависимостей является то, что абсолютные их максимумы практически совпадают, но смещены относительно друг друга на 2 nm (см. рис. 3, вставка). Кроме этого, полоса поглощения исследуемой суспензии в диапазоне длин волн $245\text{--}252 \text{ nm}$ после лазерного воздействия заметно смещается в коротковолновую область и становится более широкой. Все это показывает, что под лазерным воздействием суспензия УЛС в ДМФ существенно изменяет свои оптические свойства.

Можно предположить, что в поле теплового нагрева мощного лазерного излучения некоторая часть наночастиц углерода выпадает в осадок. Однако в экспериментах выпадения осадка не наблюдалось (рис. 2). Кроме того, выпадение осадка не должно приводить к увеличению поглощения в синей области и уменьшению его в красной области спектра (рис. 3). Возможно, что под действием мощного лазерного излучения происходит измельчение углеродных образований на более мелкие частицы. Очевидно, что это может привести к заметному изменению спектра поглощения, в частности к просветлению суспензии в видимой и ближней инфракрасной области. Также нельзя исключать стимулированные лазером химические реакции, приводящие к образованию продуктов, имеющих иные оптические свойства. В частности, воздействие лазерного излучения может вызывать локальный разогрев частиц УЛС и стимулировать химические реакции взаимодействия УЛС с ДМФ, например гидрирование поверхности УЛС, как это наблюдалось при облучении фуллерена C_{60} (происходило образование дегидро- и

тетрагидрофуллеренов C_{60} [15]). Такие реакции могут приводить к функционализации поверхности графеновых оболочек с образованием замещенных полиароматических фрагментов и, как следствие, к уменьшению их проводимости. Уменьшение проводимости объясняет просветление суспензии УЛС в ДМФ в видимом диапазоне, а образование функционализированных ароматических фрагментов может привести к повышению поглощения в области 300–400 nm.

Таким образом, в данной работе показано, что под действием мощного импульсного лазерного излучения наносекундной длительности на длине волны 1064 nm происходит необратимое просветление суспензии наноуглеродных частиц луковичной структуры в диметилформамиде в видимой и ближней инфракрасных областях оптического спектра.

Авторы выражают искреннюю признательность В.В. Аксеновой за помощь, оказанную при выполнении спектрометрических измерений.

Работа выполнялась в рамках интеграционного проекта УрО РАН и СО РАН, частично поддержана грантом Минобразования и науки РНП.2.1.1.1604, а также грантами INTAS (Ref. Nr 06-1000013-9225) и NATO (grant SFP-981051).

Список литературы

- [1] Sun X., Xiong Y.N., Chen P. et al. // Appl. Opt. 2000. V. 39. P. 1998–2001.
- [2] Dou K., Knobbe E.T. // J. of Nonlinear Optical Physics & Materials. 2000. V. 9. N 3. P. 269–287.
- [3] Vivien L., Riehl D., Lancon P. et al. // Opt. Lett. 2001. V. 26. P. 223–225.
- [4] Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т. // Квантовая электроника. 2002. Т. 30. В. 12. С. 1087–1090.
- [5] Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 16. С. 10–17.
- [6] Chin K.C., Gohel A., Elim H.I. et al. // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 2758–2766.
- [7] Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 6. С. 41–48.
- [8] Yamashita S., Inoue Y., Maruyama S. et al. // Opt. Lett. 2004. V. 29. P. 1581–1583.
- [9] Ильичев Н.Н., Образцова Е.Д., Гарнов С.В., Мосалаева С.Е. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. В. 6. С. 572–574.
- [10] Таусенов А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С. и др. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. В. 3. С. 205–208.

- [11] *Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 336–340.
- [12] *Kuznetsov V.L., Malkov I.Yu., Chuvilin A.L.* et al. // Carbon. 1994. V. 32. С. 873–882.
- [13] *Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилева Т.Н.* и др. // Нанотехника. 2007. Т. 3 (11). С. 24–30.
- [14] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г.* // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107.
- [15] *Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С.* // Оптический журнал. 2003. Т. 70. В. 2. С. 27–29.