

Оптическое ограничение и просветление в суспензии углеродных наночастиц с луковичной структурой

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

Исследовано взаимодействие наносекундных лазерных импульсов ($\lambda = 1064$ нм) с суспензией в N,N-диметилформамиде (ДМФ) углеродных наночастиц с луковичной структурой (УЛС), полученных из взрывных наноалмазов методом высокотемпературного отжига в вакууме. Показано, что при воздействии на суспензии УЛС излучения с низкой плотностью мощности наблюдается его оптическое ограничение. Увеличение плотности мощности излучения приводит к просветлению суспензий в видимой и ближней ИК областях оптического спектра.

Ключевые слова: оптическое ограничение, оптическое просветление, суспензии, углеродные наночастицы с луковичной структурой, лазерное излучение.

1. Введение

Исследование взаимодействия лазерного излучения с суспензиями различных углеродных наночастиц в жидкостях представляет интерес с точки зрения создания эффективных ограничителей мощности лазерного излучения, предназначенных для защиты светочувствительных сенсоров и глаз человека от оптического повреждения [1–5]. Имеется достаточно большое число публикаций, посвященных разработке оптических ограничителей на базе углеродных нанотрубок (см., напр., обзор [6]), работающих в широком спектральном диапазоне. В отличие от растворов фуллеренов [7], суспензии углеродных наночастиц с луковичной структурой (УЛС), основным элементом которых являются вложенные друг в друга замкнутые фуллереноподобные оболочки, в воде имеют широкую полосу поглощения [8]. Это также делает суспензии привлекательными для создания оптических ограничителей, имеющих широкий спектральный диапазон. Однако, как известно, такие водные суспензии УЛС недостаточно стабильны. Между тем наши опыты показали, что суспензии УЛС в N,N-диметилформамиде (ДМФ) достаточно стабильны. Поэтому представляет интерес исследование особенностей взаимодействия лазерного излучения с подобными суспензиями, что и является целью данной работы.

2. Техника эксперимента

Образцы из УЛС были получены отжигом взрывных наноалмазов (НА) в вакууме при температуре 1800 К [9].

Г.М.Михеев, Д.Л.Булатов, Т.Н.Могилева. Институт прикладной механики УрО РАН, Россия, 426067 Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34; e-mail: mikheev@udman.ru

В.Л.Кузнецов, С.И.Мосеенков, А.В.Ищенко. Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 25 марта 2008 г., после доработки – 10 июля 2008 г.

Исходные наночастицы алмазов имели средний размер ~ 4.5 нм и были объединены в агрегаты размером 100–200 нм. При отжиге НА каждая его наночастица графитизируется и превращается в УЛС. При этом наличие связей между исходными частицами НА приводит к формированию замкнутых искривленных графеновых оболочек, связывающих несколько УЛС в более крупные агломераты с размерами, приблизительно соответствующими размерам исходных агрегатов НА.

Порошки из УЛС диспергировались посредством ультразвукового воздействия в ДМФ. Оказалось, что суспензии с концентрацией УЛС 1 мг на 1 мл стабильны (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 нм.

На рис.1 приведены электронно-микроскопические изображения исследованного образца УЛС, полученные с использованием просвечивающего микроскопа JEM 4000EX с разрешением 0.18 нм. Образцы для микроскопических исследований были приготовлены ультразвуковым распылением суспензии порошка УЛС на медную сетку с перфорированным слоем аморфного углерода.

Первоначальной целью экспериментов являлось исследование оптического ограничения. Для этого применялась стандартная методика z-сканирования [10] с открытой диафрагмой [11] и использованием излучения одномодового YAG: Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1064$ нм) с пассивной модуляцией добротности и длительностью импульсов излучения 20 нс [12]. При этом кварцевая кювета толщиной 1 мм с исследуемой суспензией сканировалась вдоль оптической оси вблизи фокуса собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 мм. Энергии лазерных импульсов на входе (ϵ_{in}) и на выходе (ϵ_{out}) измерительной схемы, состоящей из собирающей линзы и оптической кюветы, измерялись с помощью автоматизированной многоканальной системы регистрации лазерных импульсов [13]. Это позволяло рассчитывать коэффициент про-

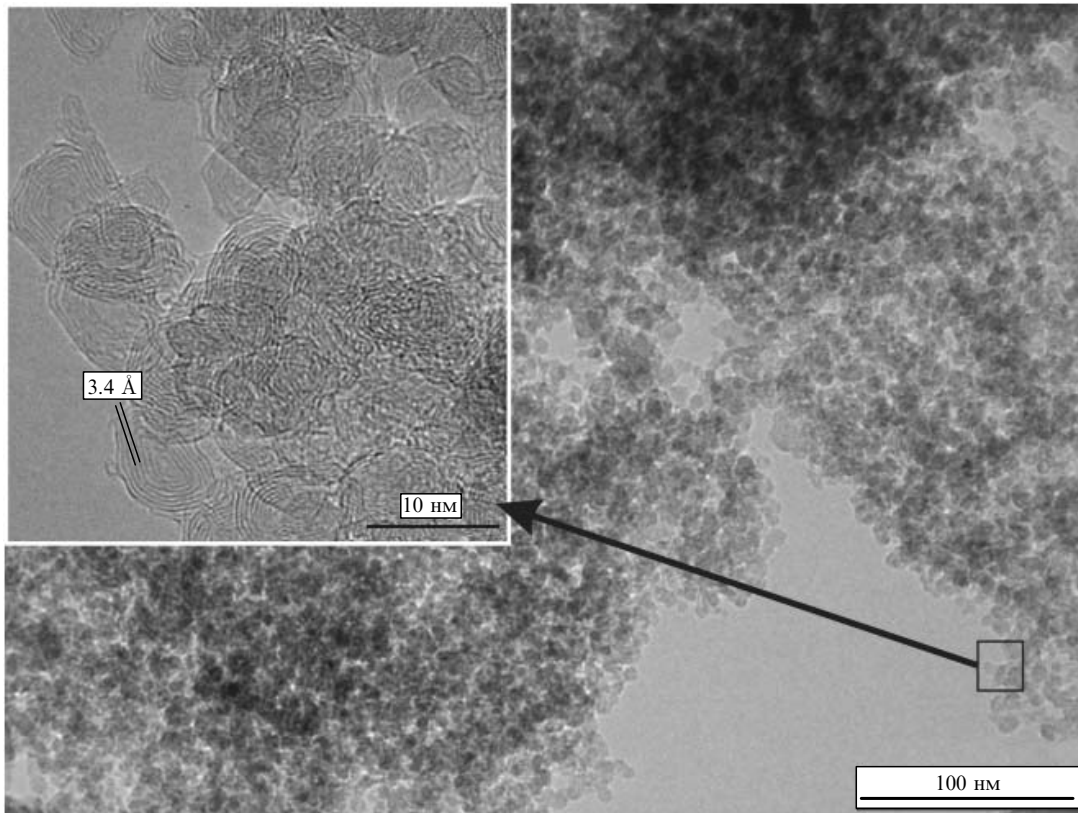


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения исследованного образца из УЛС. Темные контрастные линии соответствуют проекциям графеновых оболочек, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения.

пускания $\tau = \epsilon_{out}/\epsilon_{in}$ кюветы с исследуемой суспензией при разных расстояниях z от кюветы до перетяжки пучка ($z = 0$), формируемой собирающей линзой. Лазерные импульсы генерировались с частотой повторения 1 Гц.

3. Экспериментальные результаты

Ожидалось, что из-за оптического ограничения экспериментальные кривые $\tau(z)$ при любых значениях ϵ_{in} вблизи перетяжки пучка должны иметь минимумы. Однако эксперименты показали, что в исследуемых суспензиях наблюдается эффект оптического просветления, при котором после определенного числа лазерных вспышек $N = N_{cr}$ область суспензии, взаимодействующая с лазерным излучением, становится практически прозрачной, о чем свидетельствует кривая, представленная на рис.2,а. В ходе экспериментов было установлено, что N_{cr} зависит от энергии импульса ϵ_{in} лазерного излучения на входе в оптическую кювету и расстояния z . Для примера на рис.2 показаны зависимости $\tau(N)$, полученные при одной и той же энергии $\epsilon_{in} = 0.5$ мДж, но при разных значениях z . Видно, что вдали от перетяжки пучка, при $z = 23$ мм (рис.2,б), коэффициент пропускания суспензии составляет $\sim 65\%$ и остается постоянным в процессе многократного воздействия лазерными импульсами. В случае же, когда кювета с исследуемой суспензией располагается в точке $z = 0$, лазерные импульсы, попадающие в кювету первыми, испытывают оптическое ограничение, т. е. проходят через слой суспензии с потерей более 80 % энергии (рис.2,а). С увеличением числа вспышек N коэффициент пропускания τ возрастает так, что при $N > 80$ оптическое ограничение сменяется просветлением и сус-

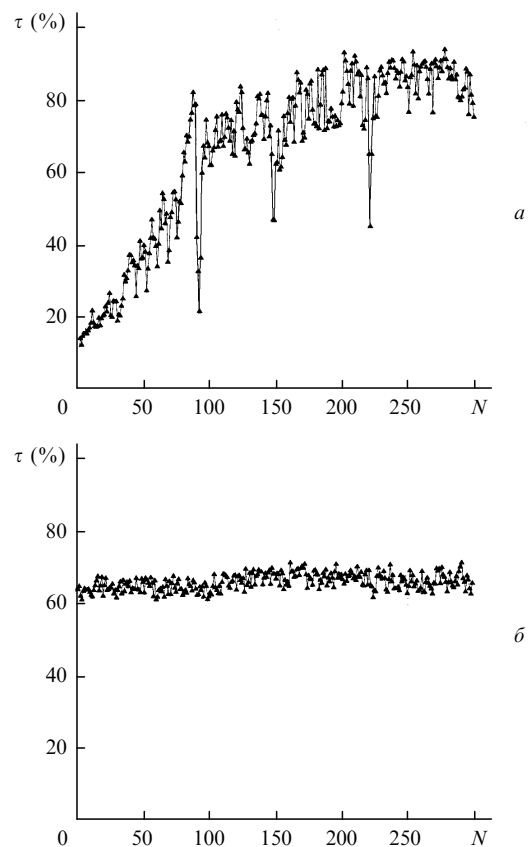


Рис.2. Зависимости коэффициента пропускания τ суспензией УЛС в ДМФ от N для $z = 0$ (а) и 23 мм (б) при фиксированной энергии лазерного импульса $\epsilon_{in} = 0.5$ мДж (кварцевая кювета толщиной 1 мм).

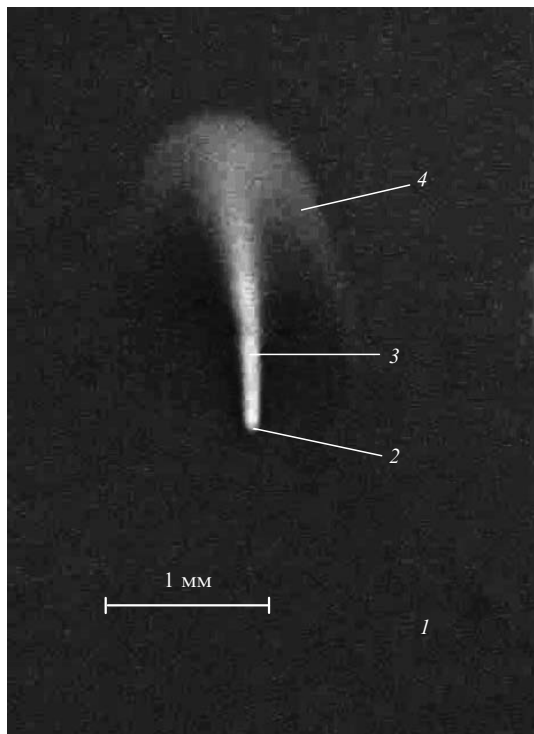


Рис.3. Изображение участка просветленной суспензии: 1 – исследуемая суспензия; 2 – область взаимодействия сфокусированного пучка с суспензией (пучок лазера был направлен перпендикулярно плоскости рисунка); 3, 4 – просветленные части суспензии, распространяющиеся вверх под действием тепловой конвекции.

пензия в зоне лазерного воздействия становится практически прозрачной. Таким образом, лазерное воздействие на одну и ту же область внутри кюветы с исследуемой суспензией приводит к почти полному просветлению поглощающей суспензии. Примечательно, что на рис.2,*a* наблюдаются участки случайного «провального» уменьшения τ , которые после нескольких вспышек снова сменяются участками роста τ .

На рис.3 показано изображение просветленного участка суспензии, образовавшегося после воздействия 900 вспышек. Фотография была получена с помощью фотокамеры Canon EOS 20D с объективом для макросъемки (EFS60mm f/2.8 Macro USM). Было обнаружено, что просветленная часть суспензии, возникающая в точке ее взаимодействия с лазерным излучением (область 2), за счет тепловой конвекции с очень маленькой скоростью (2.2×10^{-3} мм/с) поднимается вверх и в определенный момент времени принимает форму гриба. Таким образом, просветленная часть суспензии является стабильной фракцией, и поэтому такое оптическое просветление существенно отличается от кратковременного просветления среды, возможного, например, в нанокристаллитах кремния, помещенных в глицерин [10], или же в фуллереносодержащей среде при последовательном воздействии двух лазерных импульсов [14]. Необходимо добавить, что увеличение объема просветленной жидкости происходит за счет непрерывного поступления в зону взаимодействия 2 новой порции суспензии. Примечательно, что на определенной высоте просветленная часть суспензии начинает расплываться во все стороны, в том числе и вниз. В соответствии с вышесказанным случайные «провальные» уменьшения τ , показанные на рис.2,*a*, можно объяснить

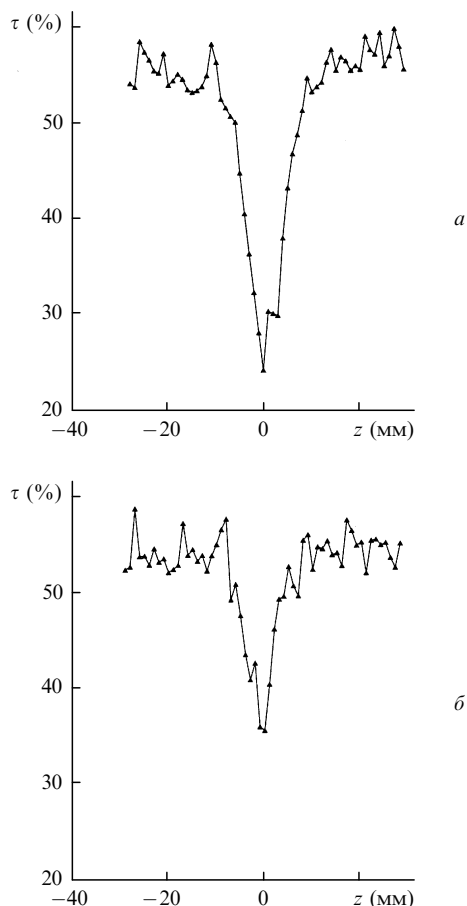


Рис.4. Экспериментальные результаты z-сканирования исследуемой суспензии, полученные при фокусировке излучения на длине волны 1064 нм линзой с фокусным расстоянием 100 мм при $\epsilon_{in} = 90$ (а) и 30 мкДж (б).

неравномерным поступлением непросветленной части суспензии в зону взаимодействия лазерного излучения с жидкостью.

При исследовании оптического ограничения для предотвращении влияния эффекта оптического просветления эксперименты проводились при энергиях импульсов лазера менее 0.1 мДж, а результаты измерений усреднялись не более чем по 5 вспышкам, затем суспензия перемешивалась. На рис.4 приведены результаты z-сканирования, полученные для двух значений ϵ_{in} . Заметим, что плотность мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм вдали от фокуса собирающей линзы составила 0.04 МВт/см², а в перетяжке пучка ($z = 0$) – 19 МВт/см². Из рис.4,*б* видно, что в области перетяжки пучка происходит уменьшение коэффициента пропускания суспензии в 1.5 раза. Таким образом, суспензии УЛС в ДМФ, как и их водные суспензии [8], обладают свойством оптического ограничения мощности лазерного излучения.

Представляет интерес выяснение механизма оптического просветления. Одним из способов решения этой задачи является проведение сравнительных исследований спектров 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 перемешивании продуктов взаимодействия. Спектры поглощения по-

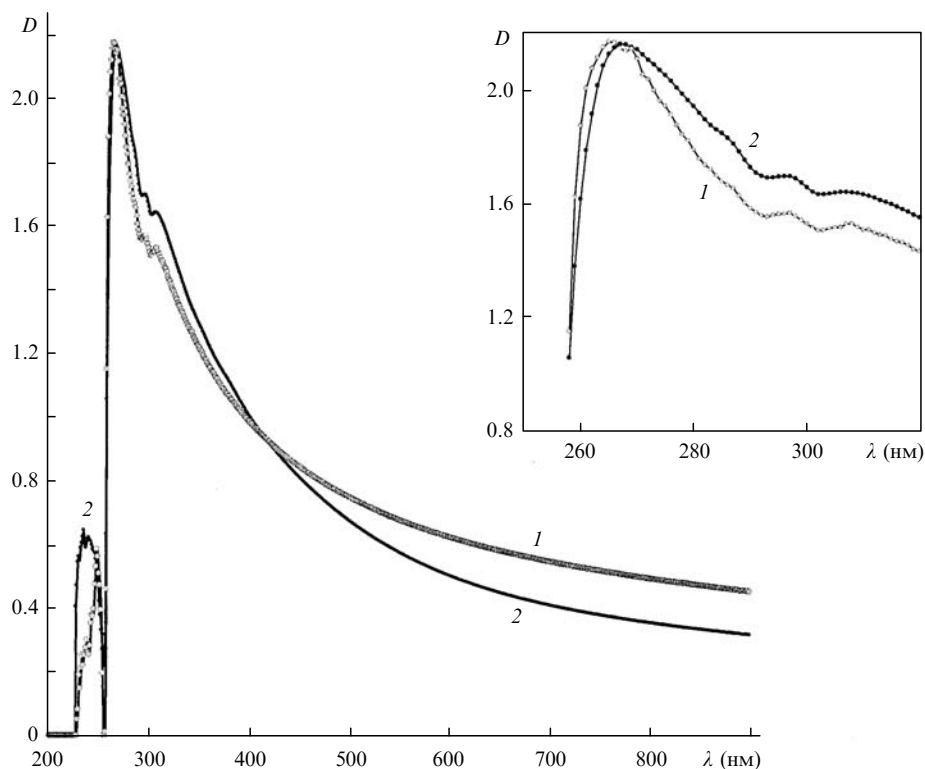


Рис.5. Зависимости оптической плотности D исходной (1) и обработанной лазерным излучением (2) суспензий УЛС в ДМФ от длины волны λ (кварцевая кювета толщиной 2.09 мм).

лученных суспензий исследовались с помощью сканирующего двухлучевого УФ спектрометра Lambda 650 (компания PerkinElmer). При этом в качестве опорной кюветы использовалась кварцевая кювета толщиной 2.09 мм, заполненная ДМФ, а измерительные кюветы имели ту же толщину.

На рис.5 показаны зависимости оптической плотности D от длины волны λ для исходной (кривая 1) и обработанной (кривая 2) лазерным излучением суспензий. Следует отметить, что полоса сильного поглощения ДМФ наблюдается при $\lambda < 260$ нм. Примечательной особенностью этих зависимостей является то, что они имеют несколько точек взаимного пересечения. Наиболее значимая из них – точка пересечения на длине волны $\lambda_0 = 414$ нм. Видно, что кривая 1 расположена выше кривой 2 при $\lambda > \lambda_0$ и лежит в основном ниже ее при $\lambda < \lambda_0$. Это означает, что лазерное воздействие на суспензию УЛС в ДМФ приводит к образованию суспензии, более прозрачной в видимой и ближней ИК областях спектра. В то же время образовавшаяся фракция суспензии сильнее поглощает свет в сине-фиолетовой и УФ областях спектра. Таким образом, под действием сфокусированного лазерного излучения исследуемая суспензия просветляется в видимой и ближней ИК областях спектра, что находится в согласии с представленными выше результатами исследований (см. рис.2,а и 3). Другой важной особенностью полученных зависимостей является то, что их абсолютные максимумы практически совпадают по величине, но смещены относительно друг друга на 2 нм (см. вставку на рис.5). Кроме того, полоса поглощения исследуемой суспензии в диапазоне длин волн 245–252 нм после лазерного воздействия заметно смещается в коротковолновую область и становится более широкой. Все это показывает, что под действием лазер-

ного излучения суспензия УЛС в ДМФ существенно изменяет свои оптические свойства.

4. Обсуждение результатов

Можно предположить, что в поле мощного лазерного излучения происходит локальный нагрев суспензии и некоторая часть углеродных наночастиц выпадает в осадок. Однако в экспериментах выпадения осадка не наблюдалось (см. рис.3). Кроме того, выпадение осадка не должно приводить к увеличению поглощения в синей области и уменьшению его в красной области спектра (рис.5). Возможно, что в поле мощного лазерного излучения происходит измельчение углеродных образований. Очевидно, что это может привести к заметному изменению спектра поглощения, например к просветлению суспензии в видимой и ближней ИК областях.

Также нельзя исключить стимулированные лазерным излучением 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} (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 видимом диапазоне, а образование функционализированных ароматических фрагментов – повышение поглощения в области 300–400 нм.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе показано, что под действием мощного импульсного лазерного излучения наносекундной длительности на длине волны 1064 нм спектр поглощения суспензии УЛС в ДМФ существенно изменяется. При этом суспензия становится прозрачной в длинноволновой области и сильнее поглощает в сине-фиолетовой области 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 Министерства образования и науки РНП.2.1.1.1604, а также грантами INTAS (06-1000013-9225) и NATO (SfP-981051).

1. Sun X., Xiong Y.N., Chen P., et al. *Appl. Opt.*, **39**, 1998 (2000).
2. Vivien L., Riehl D., Lancon P., et al. *Opt. Lett.*, **26**, 223 (2001).
3. Belousova I.M., Mironova N.G., Scobelev A.G., Yur'ev M.S. *Opt.*

Соптш., **235**, 445 (2004).

4. Грязнова М.В., Данилов В.В., Хапова О.В. и др. *Квантовая электроника*, **34**, 407 (2004).
5. Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н. и др. *Письма в ЖТФ*, **33**, 41 (2007).
6. Chin K.C., Gohel A., Elim H.I., et al. *J. Mater. Res.*, **21**, 2758 (2006).
7. Dou K., Knobbe E.T. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **9**, 269 (2000).
8. Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 336 (2002).
9. Kuznetsov V.L., Malkov I.Yu., Chuvilin A.L., et al. *Carbon*, **32**, 873 (1994).
10. Коровин С.Б., Орлов А.Н., Прохоров А.М. и др. *Квантовая электроника*, **31**, 817 (2001).
11. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилева Т.Н. и др. *Нанотехника*, **3** (11), 24 (2007).
12. Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. *Квантовая электроника*, **19**, 45 (1992).
13. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калужный Д.Г. *ПТЭ*, № 2, 101 (2003).
14. Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С. *Оптический журн.*, **70**, 27 (2003).
15. Siedschlag C., Luftmann H., Wolff C., Mattay J. *Tetrahedron*, **55**, 7805 (1999).