

# Генерация суперконтинуума и филаментация лазерных УКИ в гибридных силикатных нанокompозитных материалах на основе полисахаридов и гиперразветвленных полиглицидолов

Ю.Н.Кульчин, С.С.Голик, Д.Ю.Проценко, А.А.Чехленок,  
И.В.Постнова, А.Ю.Майор, Ю.А.Щипунов

*Экспериментально продемонстрирована возможность использования гибридных силикатных нанокompозитных материалов на основе полисахаридов и гиперразветвленных полиглицидолов для эффективного преобразования импульсного излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера на длине волны 800 нм в суперконтинуум в спектральном диапазоне 400–1000 нм. Установлено, что добавление малых концентраций наночастиц Au и CdS в исследуемые материалы существенно влияет на эффективность преобразования энергии лазерного излучения в спектр суперконтинуума.*

**Ключевые слова:** фемтосекундный лазер, филаментация, суперконтинуум, золь-гель процесс, органо-неорганические нанокompозиты, наночастицы Au, наночастицы CdS.

## 1. Введение

При распространении высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в различных прозрачных диэлектрических средах наблюдается существенное изменение пространственных и временных характеристик электромагнитного излучения, что является следствием совместного проявления различных нелинейных процессов. В результате наблюдаемая пространственно-временная локализация энергии излучения при филаментации сопровождается, в частности, значительным уширением спектра исходного лазерного импульса – генерацией суперконтинуума [1–4]. При этом полученное излучение обладает целым рядом уникальных свойств: частотные спектры суперконтинуума являются непрерывными без ярко выраженных спектральных линий и способны перекрывать одну или более октаву в видимой или ИК области [2–4]. В некоторых случаях спектральное уширение может превышать три октавы [5]. Составляющие спектральные компоненты излучения характеризуются высокой степенью пространственной и временной когерентности [6], при этом они являются фазокогерентными относительно начального лазерного импульса [7]. Данные аспекты обуславливают широкое применение эффекта генерации су-

перконтинуума в различных практических областях, в частности в оптической метрологии [8,9], в нелинейной спектроскопии [10], в оптической когерентной томографии [11,12] и в системах сверхплотной передачи информации [13].

Несмотря на то что в настоящее время в качестве генераторов суперконтинуума преимущественно используются оптические волокна, подобные генераторы не обеспечивают возможность управления пространственными параметрами генерируемого излучения, что востребовано в целом ряде применений, и прежде всего – в научных исследованиях [14]. В частности в случае фотонных кристаллических волокон пространственный профиль суперконтинуума определяется модовой структурой волокна, тогда как при генерации суперконтинуума в сплошной однородной среде, где отсутствует модовая селекция, пространственная структура полученного излучения суперконтинуума может определяться пространственной модой исходного лазерного импульса [15]. Это позволяет в случае однородных прозрачных сред генерировать излучение спектров суперконтинуума со сложной пространственной конфигурацией [16]. Так, в работе [15] впервые была продемонстрирована возможность генерации спектров суперконтинуума в образце  $\text{CaF}_2$  под действием лазерного излучения фемтосекундной длительности с винтовым вращением волнового фронта. В результате возникающие винтовые дислокации с различными частотами могут представлять интерес в таких областях, как интерферометрия [17], формирование изображений [18], а также для микроскопии и литографии [19].

Все вышесказанное, в свою очередь, обуславливает необходимость создания новых материалов для генерации суперконтинуума, которые должны отвечать целому ряду определенных критериев. Это наличие больших нелинейно-оптических восприимчивостей и быстрого нелинейного отклика на внешнее электромагнитное поле, проявление оптической стабильности к распространяющимся высокоинтенсивным лазерным импульсам, наличие малых оптических потерь. Помимо физических характеристик, немаловажными факторами являются стоимость производства таких материалов, простота изготовления, надеж-

Ю.Н.Кульчин, А.Ю.Майор. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; e-mail: kulchin@iacp.dvo.ru, mayor@iacp.dvo.ru

С.С.Голик. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: golik\_s@mail.ru

Д.Ю.Проценко, А.А.Чехленок. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, Россия, 690059 Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а; e-mail: dima.prsk@mail.ru, alexeyche88@gmail.com

И.В.Постнова, Ю.А.Щипунов. Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; ipost@chem.dvgu.ru, YAS@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г., после доработки – 13 марта 2013 г.

ность в использовании, а также возможность интеграции в различные оптические устройства. Весьма перспективным направлением является создание оптических сред на основе органических или гибридных органо-неорганических полимеров [20–22] с использованием процесса синтеза по золь-гельной технологии [23], которая является подобием природного синтеза таких содержащих кремнезем биологических объектов, как спикулы стеклянных морских губок, обладающие большими нелинейно-оптическими восприимчивостями [24].

В настоящей работе впервые экспериментально исследована генерация суперконтинуума в новых прозрачных монолитных нанокompозитных материалах на основе кремнеземной матрицы (тетраakis(2-гидроксиэтил) ортосиликата) с добавлением полисахарида гиалуроната натрия и макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов с включением наночастиц Au и CdS при накачке излучением фемтосекундного титан-сапфирового лазера.

## 2. Исследуемые образцы

Исследовались монолитные нанокompозитные материалы, созданные на основе полностью растворимого в воде прекурсора – тетраakis(2-гидроксиэтил) ортосиликата (THEOS) [25] с добавлением полисахарида гиалуроната натрия либо макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов (НВР) [26], а также данных материалов с включением наночастиц Au и CdS. Синтез исследуемых материалов проводился в водном растворе, основные особенности процесса синтеза изложены в [21, 27]. Для стабилизации полученных наночастиц CdS в водном растворе и в качестве катализатора реакций гидролиза при синтезе материалов использовалась меркаптоантарная кислота ( $C_4H_6O_4S$ ). Исследование выделенных квантовых точек CdS с помощью электронной микроскопии показало, что они имеют сферическую форму с размерами 1–3 нм. Для создания материалов с наночастицами золота в процессе синтеза использовалась тетрахлорзолотая кислота. Электронно-микроскопическое исследование показало, что размер восстановленных наночастиц Au составляет ~5 нм [21].

В табл.1 представлены образцы (основа + добавки), используемые при синтезе новых нанокompозитных материалов, различающиеся молекулярным составом и концентрацией добавок. Основа и ее концентрация для всех образцов были неизменными:  $H_2O + THEOS$  (50 мас.%). На рис.1 показаны спектры пропускания образцов, полученные на спектрофотометре Varian Cary 5000.

Табл.1. Исследуемые образцы.

Используемая добавка	Концентрация добавки
НВР	1 мас.%
Гиалуронат натрия + $HAuCl_4$	1 мас.% + 0.0008 или 0.0015 мас.%
НВР + $HAuCl_4$	1 мас.% + $2 \times 10^{-5}$ или $3.8 \times 10^{-5}$ М
$C_4H_6O_4S$ + наночастицы CdS	0.3 мас.%

Проведенные экспериментальные исследования показали, что оптические свойства исследуемых образцов зависят от концентраций THEOS и типа добавок. Образцы, синтезированные на основе НВР и THEOS (10 мас.%), проявляли незначительную опалесценцию, с ростом концентрации THEOS прозрачность материала увеличивалась.

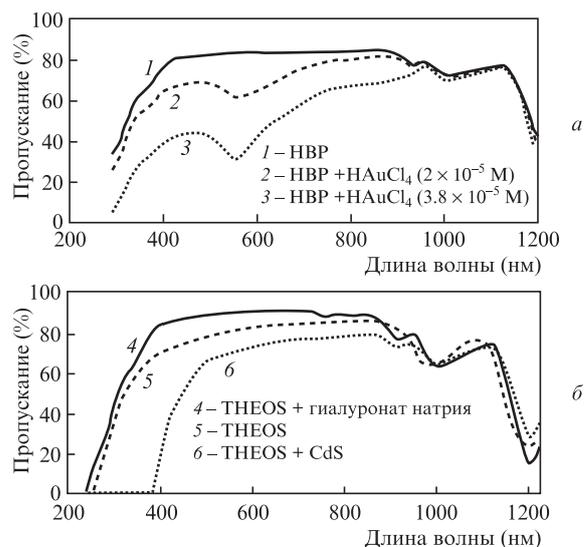


Рис.1. Спектры пропускания образцов на основе THEOS (50 мас.%) и макромолекул НВР (1 мас.%) с наночастицами Au (а) и гиалуроната натрия с наночастицами CdS (б).

Данный эффект обусловлен структурой минерализованных макромолекул: нанокompозитные материалы на основе THEOS (10 мас.%) являются неоднородными, они содержат микронные и субмикронные кластеры, наличие которых может быть причиной указанной опалесценции [20]. Образцы, содержащие THEOS с концентрацией 50 мас.%, более однородны, т.к. состоят из кластеров с размерами ~300 нм и менее [20]. В результате все исследуемые в настоящей работе материалы синтезировались при оптимальном содержании THEOS (50 мас.%).

## 3. Методика эксперимента

Для исследования генерации суперконтинуума в новых монолитных нанокompозитных материалах была использована экспериментальная установка (рис.2). Лазерный комплекс, состоящий из фемтосекундного генератора Tsunami 1 и регенеративного усилителя Spitfire PRO 40F 2 (Spectra Physics), генерировал импульсы длительностью ~42 фс с центральной длиной волны 800 нм и шириной спектра 35 нм. Максимальная энергия в импульсе составляла 1 мДж, частота следования импульсов – 100 Гц, диаметр пучка был равен 7 мм.

Длительность входного импульса контролировалась методом автокорреляции с генерацией второй гармоники. С помощью оптической системы многослойных ди-

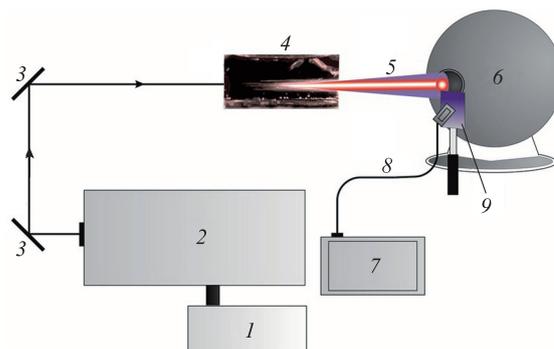


Рис.2. Схема экспериментального комплекса.

электрических зеркал 3 лазерное излучение направлялось в исследуемый образец 4, а излучение суперконтинуума 5 – в интегрирующую сферу 6. Регистрация спектров суперконтинуума осуществлялась спектрометром Maya 2000Pro 7 (Ocean Optics), при этом перед входным объективом световода 8 устанавливались синие-зеленые светофильтры 9. Далее проводилась программная обработка полученных спектров с учетом аппаратной функции регистрирующей системы.

#### 4. Полученные результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики результирующего кохерентного излучения суперконтинуума в образцах длиной 15 мм на основе THEOS (50 мас.%), содержащих макромолекулы НВР с различной молекулярной массой, а также макромолекулы НВР с различной концентрацией наночастиц золота, представлены на рис.3. Здесь же показан начальный спектр лазерного импульса.

Согласно рис.3, наноразмерные частицы золота, являющиеся легированной примесью данных материалов, оказывают существенное влияние на процесс частотной трансформации фемтосекундных импульсов. Интегральная интенсивность прошедшего излучения для образцов с добавлением наночастиц золота в диапазоне длин волн 420–720 нм более чем на порядок превышала соответствующие показатели для образцов на основе макромолекул НВР. Увеличение молекулярной массы гиперразветвленных полиглицидолов с 3000 до 600000 а.е.м. вызывало спад интенсивности суперконтинуума во всем наблюдаемом диапазоне длин волн. Влияние тетрахлорозолотой кислоты на результирующий коэффициент пропускания данных материалов обусловлено присутствием восстановленных наночастиц Au, что значительно увеличивает поглощение спектра суперконтинуума в оптическом диапазоне длин волн (см. рис.1). Поглощение связано с локализованным поверхностным плазмоном наночастиц золота, резонансная длина волны которого в случае образца, спектр пропускания которого представлен на рис. 1 кривой 3, соответствует 528 нм.

В образцах длиной 15 мм на основе THEOS (50 мас.%) с гиалуронатом натрия присутствие наночастиц золота в малых концентрациях приводило к менее эффективному преобразованию энергии исходного лазерного импульса в результирующие спектры суперконтинуума по сравнению с аналогичными образцами без наночастиц Au (рис.4). Увеличение концентрации тетрахлорозолотой кислоты  $\text{HAuCl}_4$  в процессе синтеза материалов вызывало

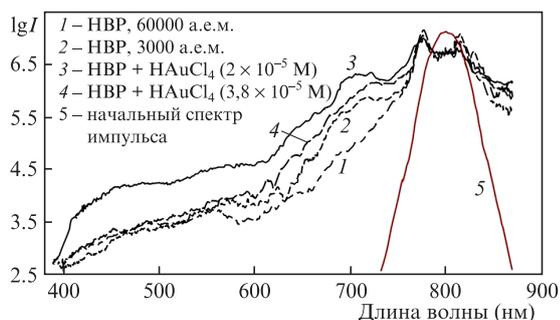


Рис.3. Спектры суперконтинуума, генерируемого в образцах на основе THEOS (50 мас.%) и макромолекул НВР (1 мас.%) с различной молекулярной массой и концентрацией наночастиц золота, а также начальный спектр лазерного импульса.

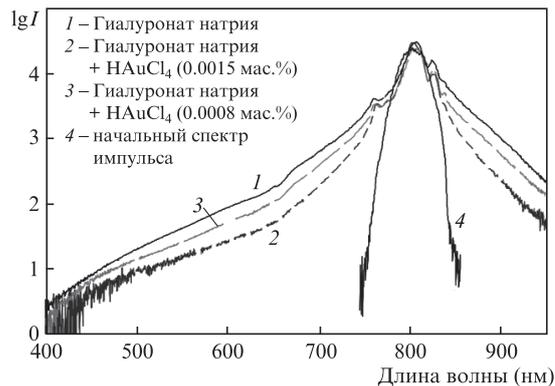


Рис.4. Спектры суперконтинуума, генерируемого в образцах на основе THEOS (50 мас.%) и гиалуроната натрия (1 мас.%) с различной концентрацией  $\text{HAuCl}_4$ , а также начальный спектр лазерного импульса.

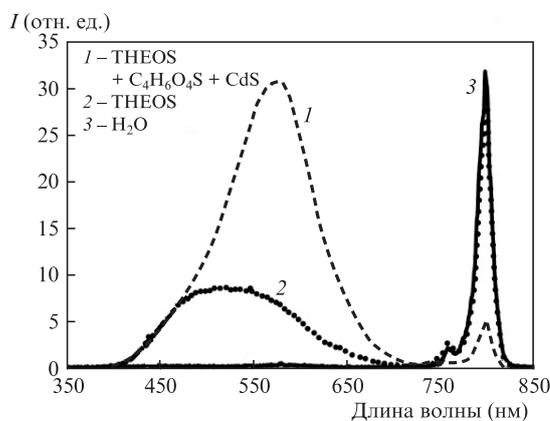


Рис.5. Спектры суперконтинуума, генерируемые при распространении фемтосекундных импульсов в образцах THEOS (50 мас.%) +  $\text{CdS} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$  (0.3 мас.%), THEOS (50 мас.%) без добавок и в кювете с дистиллированной водой. Толщина образцов и кюветы с водой 10 мм.

дополнительное поглощение излучения суперконтинуума в образце.

Спектр генерации суперконтинуума в образце на основе THEOS (50 мас.%) с добавлением  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$  и наночастиц  $\text{CdS}$  представлен на рис.5 (кривая 1). Здесь же для сравнения показаны спектры лазерных импульсов, прошедших через образец THEOS без добавок (кривая 2) и через тонкостенную кварцевую кювету с дистиллированной водой (кривая 3). При регистрации спектров суперконтинуума использовался оптический фильтр FSQ-BG39 (Newport, USA). Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что наличие наночастиц  $\text{CdS}$  в образцах на основе THEOS приводит к практически четырехкратному увеличению интенсивности генерации суперконтинуума в диапазоне длин волн 550–600 нм.

На рис.6 представлена фотография образца на основе THEOS (50 мас.%) с добавлением гиалуроната натрия (0.25 мас.%), в котором наблюдается формирование множественной филаментации УКИ. Координатным осям соответствуют геометрические размеры образца, лазерное излучение направлено слева направо. Согласно рис.6, минимальное расстояние, на котором начинает формироваться филамент в образце, составляет  $\sim 3$  мм. Это позволяет оценить значение нелинейного показателя преломления данного материала, используя полуэмпирические формулы [28] для критического значения  $P_c = 3.72\lambda^2 \times$

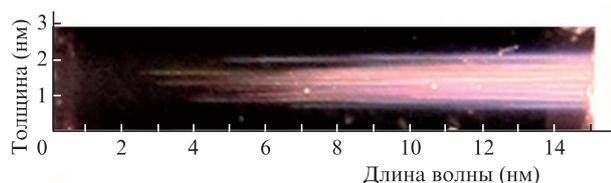


Рис.6. Фотография множественной филаментации лазерного излучения в образце на основе THEOS с гиалуронатом натрия.

$(8\pi n_2 n_0)^{-1}$  входной мощности УКИ и расстояния самофокусировки

$$z_c = \frac{0.367kn_0r_0^2}{[(\sqrt{P/P_c} - 0.852)^2 - 0.0219]^{1/2}}.$$

Здесь  $k$  – волновое число;  $r_0$  – начальный радиус лазерного пучка;  $n_0$  – линейный показатель преломления материала. Соответствующие значения данных параметров в нашем эксперименте:  $n_0 = 1.54$ ,  $r_0 = 3.5$  мм,  $\lambda = 800$  нм,  $P = 2.38 \times 10^{10}$  Вт,  $z_c = 3$  мм. Таким образом, примерная оценка нелинейного показателя преломления образца на основе THEOS (50 мас.%) с добавлением гиалуроната натрия (0.25 мас.%) дает  $n_2 \sim 85 \times 10^{13}$  см<sup>2</sup>/Вт.

## 5. Заключение

Новые монолитные нанокompозитные материалы на основе полностью водорастворимого прекурсора тетраakis (2-гидроксиэтил) ортосиликата с добавлением полисахарида гиалуроната натрия и макромолекул гиперразветвленных полиглицидолов с включением наночастиц Au и CdS позволяют генерировать суперконтинуум при накачке излучением фемтосекундного титан-сапфирового лазера с энергией импульса до 1 мДж на длине взаимодействия от 3 мм. При этом варьирование типа добавки, ее концентрации и количества наночастиц в процессе синтеза материалов влияет на результирующие спектральные характеристики генерируемого суперконтинуума. Так, в случае образцов на основе макромолекул THEOS (50 мас.%) + НВР (1 мас.%) + HAuCl<sub>4</sub> ( $2 \times 10^{-5}$  М) малые концентрации наночастиц золота приводят к существенному повышению интегральной интенсивности прошедшего излучения по сравнению с аналогичными образцами, не содержащими наночастиц. Дальнейший рост концентрации восстановленных наночастиц золота в данном материале ведет к увеличению линейного показателя поглощения и снижению эффективности спектральной трансформации исходного лазерного импульса в суперконтинуум. Наличие в образцах на основе THEOS (50 мас.%) наночастиц CdS в малых концентрациях (CdS + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S,

0.3 мас.%) приводит к четырехкратному увеличению интенсивности генерации суперконтинуума в диапазоне 550–600 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения».

1. Alfano R.R., Shapiro S.L. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 584 (1970).
2. Chin S. L., Hosseini S. A., Liu W., Luo Q., Théberge F., Aközбек N., Becker A., Kandidov V. P., Kosareva O. G., Schroeder H. *Can. J. Phys.*, **83**, 863 (2005).
3. Couairon A., Mysyrowicz A. *Phys. Rep.*, **441**, 47 (2007).
4. Кандидов В.П., Шленов С.А., Косарева О.Г. *Квантовая электроника*, **39**, 205 (2009).
5. Omenetto F.G., Wolchover N.A., Wehner M.R., Ross M., Efimov A., Taylor A.J., Kumar V.V.R.K., George A.K., Knight J.C., Joly N.Y., Russell P.St.J. *Opt. Express*, **14**, 4928 (2006).
6. Chin S. L., Brodeur A., Petit S., Kosareva O. G., Kandidov V. P. *Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **8**, 121 (1999).
7. Bellini M., Hänsch T.W. *Opt. Lett.*, **25**, 1049 (2000).
8. Udem T., Reichert J., Holzwarth R., Hänsch T. *Opt. Lett.*, **24**, 881 (1999).
9. Holzwarth R., Udem T., Hänsch T.W., Knight J.C., Wadsworth W.J., Russell P.St.J. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2264 (2000).
10. Li P., Shi K., Liu Z. *Opt. Lett.*, **30**, 156 (2005).
11. Hsiung P., Chen Y., Ko T.H., Fujimoto J.G., de Matos C.J.S., Popov S.V., Taylor J.R., Gaopontsev V.P. *Opt. Express*, **12**, 5287 (2004).
12. Moon S., Dug Young Kim D.Y. *Opt. Express*, **14**, 11575 (2006).
13. Ohara T., Takara H., Yamamoto T., Masuda H., Morioka T., Abe M., Takahashi H. *Lightwave Technol.*, **24**, 2311 (2006).
14. Savage N. *Nature Photonics*, **3**, 114 (2009).
15. Neshev D., Dreischuh A., Maleshkov G., Samoc M., Kivshar Yu. *Opt. Express*, **18**, 18368 (2010).
16. Bellini M., Hansch T.W. *Opt. Lett.*, **25**, 1049 (2000).
17. Furhapter S., Jesacher A., Bernet S., Ritsch Marte M. *Opt. Lett.*, **30**, 1953 (2005).
18. Foo G., Palacios D., Hockel H., Swartzlander G.A. *Frontiers in Optics (FiO)* (Tucson, Arizona, 2003).
19. Scott T.F., Kowalski B.A., Sullivan A.C., Bowman C.N., McLeod R.R. *Science*, **324**, 913 (2009).
20. Kulchin Yu.N., Bezverbny A.V., Bukin O.A., Voznesensky S.S., Golik S.S., Mayor A.Yu., Shchipunov Yu.A., Nagorny I.G. *Laser Phys.*, **21**, 630 (2011).
21. Postnova I., Bezverbny A., Golik S., Kulchin Yu., Li H., Wang J., Kim I., Ha C.-S., Shchipunov Yu. *Intern. Nano Lett.*, **2**, 12 (2012).
22. Кульчин Ю.Н., Безвербный А.В., Букин О.А., Вознесенский С.С., Майор А.Ю., Голик С.С., Нагорный И.Г., Шипунов Ю.А., Постнова И.П. *Вестник РФФИ*, **69**, 26 (2011).
23. Liu H., Tan W., Si J., Liu X., Hou X. *Opt. Express*, **16**, 13486 (2008).
24. Кульчин Ю.Н., Букин О.А., Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Гнеденков С.В., Дроздов А.Л., Курявый В.Г., Мальцева Т.Л., Нагорный И.Г., Синебрюхов С.Л., Чередниченко А.И. *Квантовая электроника*, **38**, 51 (2008).
25. Shchipunov Yu.A. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials* (Weinheim: Wiley, 2007, p. 75).
26. Wilms D., Stiriba S.E., Frey H. *Accounts Chem.*, **43**, 129 (2009).
27. Xiao Q., Xiao C. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7111 (2009).
28. Marburger J. H. *Prog. Quantum Electron.*, **4**, 35 (1975).