

# Определение энергетических порогов филаментации и спектральных характеристик суперконтинуума в нанокompозитных кремнийорганических средах на основе THEOS

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

*Экспериментально определены энергетические пороги возникновения филаментации в гибридных силикатных нанокompозитных материалах на основе THEOS с добавлением полисахаридов и гиперразветвленных полиглицидолов и эффективность преобразования фемтосекундного излучения титан-сапфирового лазера на длине волны 800 нм в суперконтинуум в диапазоне 420–700 нм. Установлено, что добавление полисахарида гиалуроната Na и малых концентраций наночастиц Au и квантовых точек CdS со средним диаметром 3–5 нм в исследуемые материалы существенно снижает энергетические пороги возникновения филаментации и повышает энергетическую эффективность преобразования лазерного излучения в суперконтинуум.*

**Ключевые слова:** фемтосекундный лазер, филаментация, суперконтинуум, коническая эмиссия, наночастицы золота, квантовые точки CdS.

## 1. Введение

В настоящее время для повышения эффективности современных нелинейно-оптических устройств используются материалы на основе ниобатов [1], ортосиликатов, допированных различными редкоземельными элементами [2], а также нецентрально-симметричные кристаллы с многофункциональными свойствами [3], которые обладают быстрым и большим по величине откликом на внешнее поле за счет нелинейно-оптических взаимодействий. Другим перспективным направлением является биомиметическое моделирование иммобилизации органического материала в силикатной матрице основы. Существенным преимуществом такого подхода к созданию оптических материалов является низкая себестоимость синтеза (в отличие от специализированных неорганических соединений). Для создания новых композитных материалов широко используются различные биополимеры, в частности белки и различные типы полисахаридов, применяющиеся в пищевой и фармацевтической промышленности [4].

В свою очередь, весьма перспективным направлением создания новых материалов для задач нелинейной опти-

ки является использование гибридных материалов с внедрением наночастиц различных металлов. В последние годы особенности взаимодействия лазерного излучения с подобными средами исследуются с позиции как фундаментальной науки, так и прикладных задач [5]. Взаимодействие лазерного излучения с материалами, содержащими металлические наночастицы (в том числе благородных металлов), преимущественно осуществляется на локализованных поверхностных плазмонных резонансах [6–8], которые способствуют существенному локальному усилению электромагнитного поля [9]. Металлические наноструктуры находят широкое применение в прикладных задачах, что позволяет говорить о высоком потенциале подобных материалов. В частности, они существенно повышают уровень сигнала и разрешающую способность в спектроскопии комбинационного рассеяния, что, в свою очередь, позволяет регистрировать отдельные молекулы [10]. Структурированные пленки, содержащие локализованные металлические плазмоны, позволяют осуществлять коммутацию оптических сигналов с наносекундным разрешением [11, 12]. Также весьма существенной особенностью металлических наночастиц является наличие высоких коэффициентов нелинейных восприимчивостей. Так, в случае водных коллоидов с наночастицами серебра для нерезонансных плазмонных частот нелинейный показатель преломления более чем на шесть порядков может превышать аналогичное значение для плавленого кварца [13]. Можно ожидать существенного прироста нелинейных коэффициентов при внедрении наночастиц в структуру других материалов. С помощью металлических наночастиц возможен синтез новых сред, обладающих отрицательными значениями нелинейных показателей преломления [14, 15], что является необходимым условием создания суперлинз. Другим важным аспектом применения подобных структур является способность низкочастотной генерации суперконтинуума [16–18], сопровождаемое процессом филаментации [19–21] в исследуемой среде.

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

**Д.Ю.Проценко, С.С.Голик.** Институт автоматизации 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

**И.В.Постнова.** Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: ipost@chem.dvgu.ru

**О.А.Букин.** Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, Россия, 690059 Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

**Ю.А.Щипунов.** Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: YAS@ich.dvo.ru

Существенный интерес представляют материалы с включением квантовых точек (КТ), представляющих собой нанокристаллы проводников и полупроводников. КТ существуют, когда радиус Бора для экситона становится больше размеров наночастицы по всем трем измерениям. При этом возникают пространственные ограничения для его перемещений, что, в свою очередь, приводит к квантовым ограничениям и вытекающим из этого квантовым эффектам, включая поверхностный плазмонный резонанс и люминесценцию [22–24]. КТ обладают уникальными оптическими свойствами, к числу которых относятся очень узкий и симметричный эмиссионный пик, возможность варьирования длины волны излучения простым изменением размеров нанокристаллов, высокий квантовый выход, значительно лучшие, чем у органических красителей, фото- и химическая стабильности. Данные обстоятельства с самого начала привлекали повышенное внимание к КТ и определили их широкое использование в самых различных областях, включая люминесцентные материалы, биосенсорику и медицинскую диагностику, фотокатализ, конверсию солнечной энергии, оптоэлектронику и др. [25–30].

В настоящей работе представлены результаты исследований особенностей взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с новыми оптически прозрачными биомиметическими кремнийорганическими материалами с целью изучения влияния различных добавочных компонентов на особенности развития филаментационных процессов и формирования конического излучения суперконтинуума (СК).

## 2. Схема эксперимента и исследуемые образцы

Процессы филаментации исследовались на фемтосекундном лазерном комплексе в Центре коллективного пользования «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды» Института автоматики и процессов управления ДВО РАН (Владивосток). Лазерная установка позволяла получать фемтосекундные импульсы длительностью до 40 фс с энергией до 7 мДж (при использовании двух каскадов усиления) и частотой следования до 1 кГц.

Для исследования порогов возникновения филаментации использовалась схема, представленная на рис.1. Лазерный комплекс «Лазер» (рис.1,*a*), состоящий из генератора фемтосекундных импульсов Tsunami и усилителя Spitfire 40F-1k-5W (Spectra Physics), генерировал импульсы длительностью  $\sim 45$  фс на длине волны 800 нм при ширине спектра  $\Delta\lambda_{FWHM} = 35$  нм с максимальной энергией в импульсе 2.5 мДж (в схеме с одним усилителем). Диаметр пучка составлял 7 мм. В ходе эксперимента для исключения повреждения образцов и достижения оптимального режима генерации СК энергия импульсов регулировалась током накачки усилителя, а частота импульсов задавалась в диапазоне 10–1000 Гц. Параметры излучения лазера контролировались между сериями измерений: длительность импульса – автокоррелятором PulsScout (Spectra Physics), энергия – измерителем мощности 407A (Spectra Physics). Излучение к ним подводилось зеркалами в откидных оправах (на рис.1,*a* не показаны). Лазерное излучение фокусировалось линзой Л1 с фокусным расстоянием 1 м. Исследуемый образец Об (рис.1,*a*), в ко-

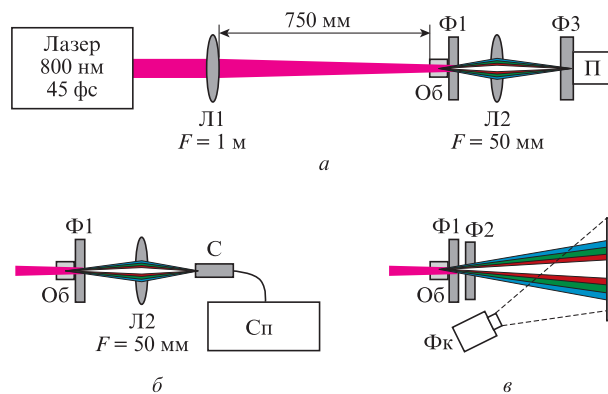


Рис.1. Схема экспериментальной установки: *a* – схема регистрации структуры распределения филаментов; *b* – модификация схемы для получения спектральных характеристик СК; *в* – модификация схемы исследования конического излучения СК.

тором наблюдался процесс формирования филаментов, располагался на расстоянии 25 см до фокуса линзы. Площадь лазерного пучка на передней грани образца была  $2.4 \text{ м}^2$ . Падающее излучение за образцом подавлялось набором фильтров Ф1 (СЗС-23, СЗС-25 и 10SWF-700-B, Newport) с полосой пропускания 420–700 нм. Для исследования структуры филаментов использовался профилометр П (LBP-HR, Newport) с набором переключаемых нейтральных фильтров Ф3. Для получения изображения филаментов линза Л2 располагалась на двойном фокусном расстоянии от области формирования филаментов в образце Об и профилометра П.

При исследовании спектров СК вместо профилометра использовался световод С (рис.1,*б*) с опаловым рассеивателем (апертура 4 мм). Излучение регистрировалось спектрометром Сп (Maya 2000Pro, Ocean Optics). При измерениях мощности излучения СК в видимой области на место профилометра устанавливался измеритель мощности SOLO-2 (Gentec).

Для исследования пространственного распределения конического излучения СК использовался градуированный экран (рис.1,*в*), который располагался на расстоянии 33 см от области филаментации. Изображение регистрировалось фотокамерой Фк (Canon 450D). Исследуемые области спектра выделялись с помощью интерференционных фильтров Ф2 (рис.1,*в*) с полосой пропускания по высоте 10 нм из набора FKB-VIS-10 (Thorlabs).

В работе исследовались монолитные нанокондитные материалы, синтезированные с помощью золь-гелевой технологии [31] на основе полностью растворимого в воде прекурсора – тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликата (THEOS) [32] с добавлением полисахарида гиалуроната натрия либо гиперразветвленных полиглицидиолов (НВР) [33], а также материалов с включением наночастиц Au и квантовых точек CdS. Основные особенности процесса синтеза данных материалов подробно изложены в работе [34]. В табл.1 приведен состав исследованных образцов.

## 3. Экспериментальные результаты

В ходе экспериментов были определены пороги филаментации для указанных выше образцов. Для образца 1 (THEOS без добавок) порог составил 200 мкДж. В образцах THEOS с природным полисахаридом гиалуронатом

Табл.1. Исследованные биомиметические кремнийорганические материалы на основе THEOS 50% + H<sub>2</sub>O 50%.

Номер образца	Используемая добавка	Концентрация добавки (по массе)
1	Без добавки	
2	гиалуронат Na	0.125%
3	гиалуронат Na	1%
4	НВР	НВР 1%
5	НВР + HAuCl <sub>4</sub>	НВР 1%, HAuCl <sub>4</sub> 0.0008%
6	CdS	0.1%

Наблюдалось снижение порогов формирования филаментной структуры в зависимости от концентрации полисахарида. У образца 2 с концентрацией гиалуроната Na 0.125% порог составил 130 мкДж, а у образца 3 с концентрацией 1% – 60 мкДж.

Внедрение в силикатную матрицу THEOS макромолекул НВР 1% (образец 4) приводит к повышению порога до 235 мкДж. Добавление в структуру THEOS + НВР 1% сверхмалых концентраций HAuCl<sub>4</sub> 0.0008% с последующим формированием наночастиц золота размером ~5 нм (образец 5) приводит к семикратному (до 31 мкДж) снижению порога относительно образца 1. При внедрении в THEOS квантовых точек CdS (образец 6) порог снижается в 2.5 раза (до 80 мкДж).

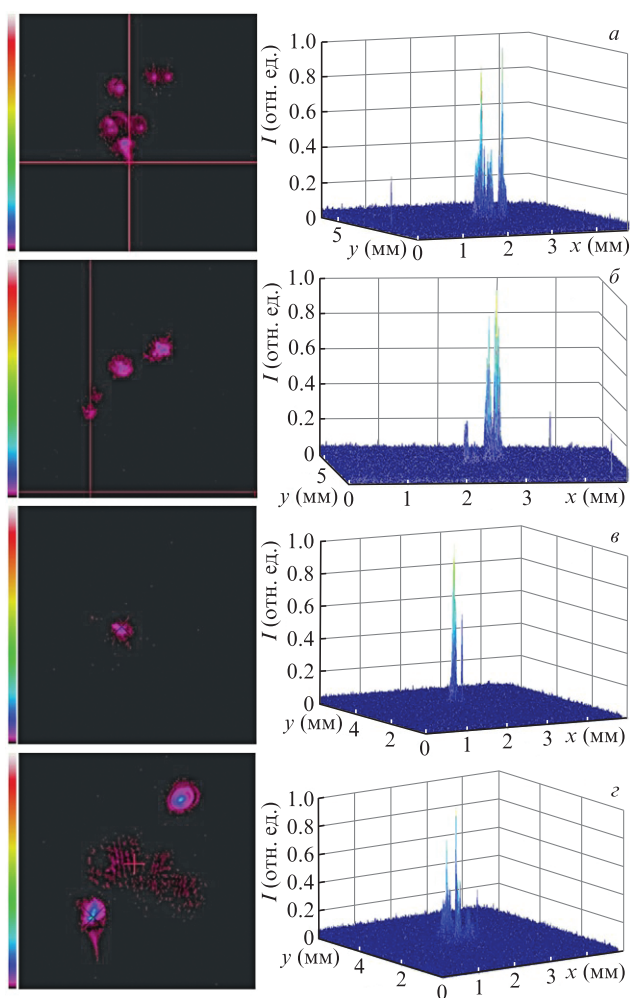


Рис.2. 2D- и 3D-распределения интенсивности в случае пороговой филаментации при частоте следования импульсов 100 Гц и длительности 45 фс в образцах 1 (а), 3 (б), 6 (в) и 5 (г).

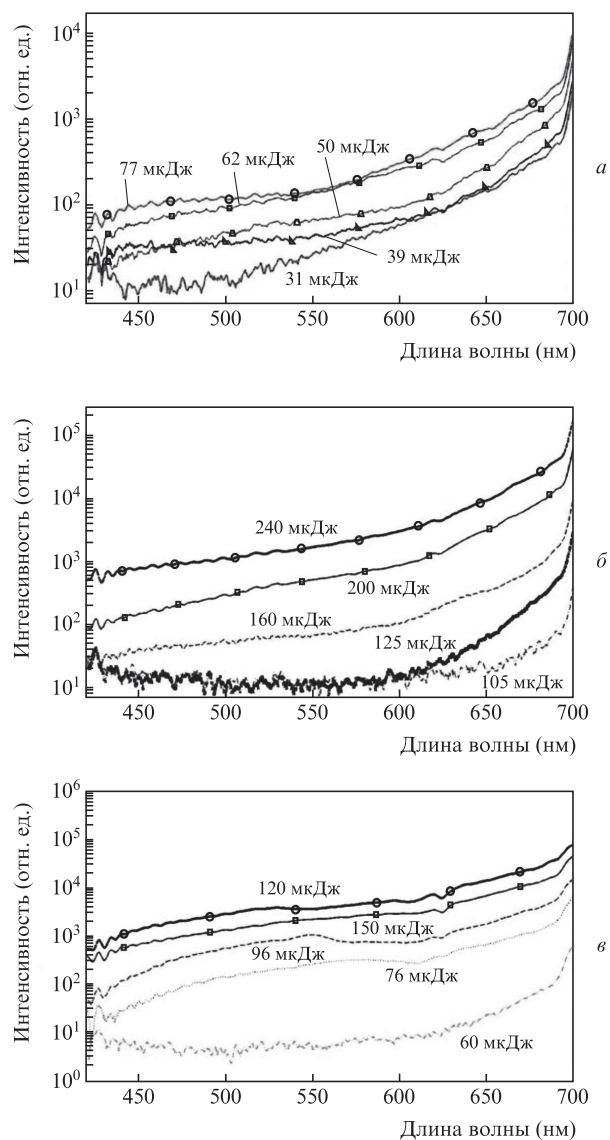


Рис.3. Изменение спектров СК при увеличении энергии падающего излучения в области 420–700 нм для образцов 5 (а), 6 (б) и 3 (в).

На рис.2 представлены пространственные распределения филаментов в образцах вблизи порога филаментации (размер распределения в плоскости *xу* равен 2×2 мм). Диаметры филаментов по полувысоте согласно полученным распределениям для данных образцов лежат в диапазоне 60–100 мкм. Пороги устойчивой множественной филаментации составили 245 (образец 1), 290 (образец 4), 77 (образец 5), 105 (образец 6), 200 (образец 2) и 76 мкДж (образец 3).

Для образцов с наиболее низкими порогами филаментации были получены зависимости спектров СК от энергии падающего излучения в области 420–700 нм (рис.3). При увеличении энергии лазерных импульсов вблизи пороговых значений наблюдается плавное уширение спектров СК в антистоксовую область. При достижении порога множественной филаментации с увеличением энергии импульсов наблюдается увеличение интенсивности во всем спектре. На рис.4 приведены нормированные на максимум спектры исследуемых образцов. Из полученных спектральных характеристик видно, что наибольшей интенсивностью в синей области спектра СК обладают образцы с гиалуронатом Na и наночастицами золота. У об-

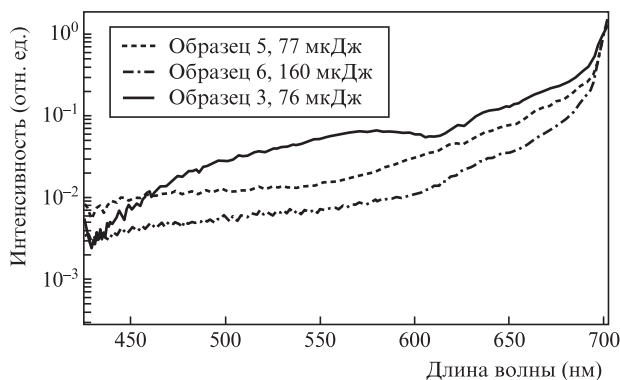


Рис.4. Спектры СК трех исследуемых образцов в условиях множественной филаментации в области 420–700 нм.

разца с гиалуронатом Na наблюдается характерный локальный максимум в области 500–550 нм.

Эффективность преобразования исходного излучения лазера с центральной длиной волны 800 нм и длительностью импульса 45 фс в СК в области 420–700 нм для исследуемых образцов представлена на рис.5. Образцы, обладающие более низкими порогами филаментации, имеют более высокую эффективность преобразования. Как показали исследования, ряд образцов имеет пороговые энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств филаментации материалов, но не создает в образце структурных неоднородностей и не изменяет спектр поглощения. Для образца 5 с наночастицами золота порог вышеуказанной модификации составил примерно 360 мкДж, для образца 6 с КТ CdS – 420 мкДж. При этом порог филаментации модифицированных образцов повысился до 180–200 мкДж и значительно снизилась эффективность преобразования лазерного излучения в СК. На рис.6 показано изменение эффективности преобразования этих материалов до и после модификации. Исследования порогов филаментации у модифицированных образцов, проведенные через несколько часов и на следующий день, показали, что образец с наночастицами

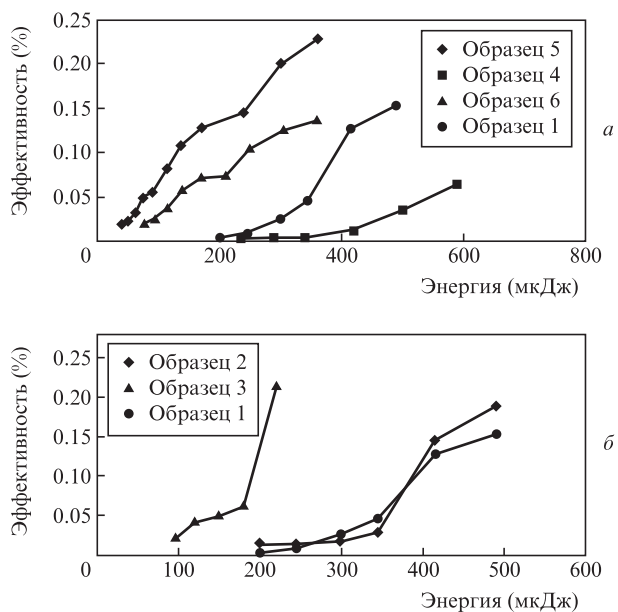


Рис.5. Эффективность преобразования лазерного импульса в СК в области 420–700 нм.

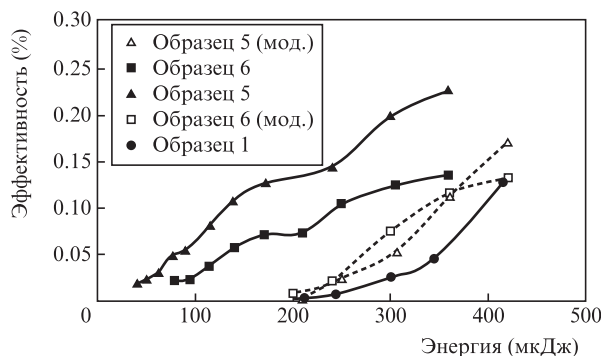


Рис.6. Изменение эффективности преобразования у образцов до (сплошные кривые) и после (штриховые кривые) модификации.

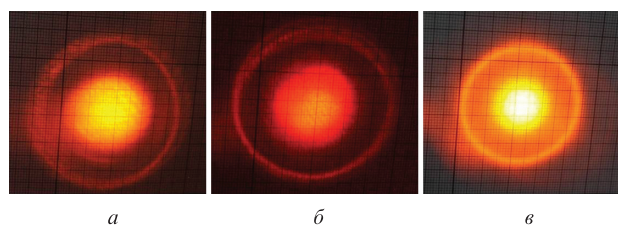


Рис.7. Коническая эмиссия СК для полосы частот  $600 \pm 5$  нм в образцах 5 (а) и 4 (б) и в дистиллированной воде (в).

золота сохранил высокий порог, а у образца с КТ CdS порог снизился в течение первых часов, однако не достиг исходного уровня.

При исследовании конической эмиссии СК-образцов имело место пространственное разделение на две области – центральный круг и кольцо (рис.7); такое поведение описано в литературе для других материалов, например воды [35] (вода занимает около 50% массы при синтезе исследуемых образцов) и плавящего кварца [36, 37]. При увеличении энергии ультракоротких импульсов в конической эмиссии СК наблюдалось появление кольца, при пороговых для филаментации значениях энергии импульсов – только центральный круг. С увеличением энергии импульсов до уровней, не превышающих порогов множественной филаментации образцов, возникало кольцо в области 650 нм, при достижении энергии импульсов порога множественной филаментации – в области 600 нм. Дальнейшее увеличение энергии импульсов приводит к появлению кольца в конической эмиссии СК только в области 550 нм, а в сине-зеленой области 450–500 нм кольца не наблюдается до предельно допустимых значений энергии импульсов. С возрастанием энергии импульсов положение максимума интенсивности кольца остается фиксированным, но происходит увеличение угла расхождения центрального круга конической эмиссии СК до слияния с кольцом, что согласуется с результатами, полученными в работах [36, 37] для плавящего кварца.

Частотно-угловые характеристики конической эмиссии СК-образцов имеют линейную частотную зависимость как в области центрального круга, так и кольца (рис.8), причем для колец эти характеристики близки (отклонение в пределах  $\pm 5\%$ ). Исключение составляют образцы с гиалуронатом Na, у которых не наблюдалось формирование кольца в конической эмиссии СК. Подобное поведение конической эмиссии СК имело место и для других материалов в области нулевой и отрицательной дисперсии групповой скорости [35, 37].

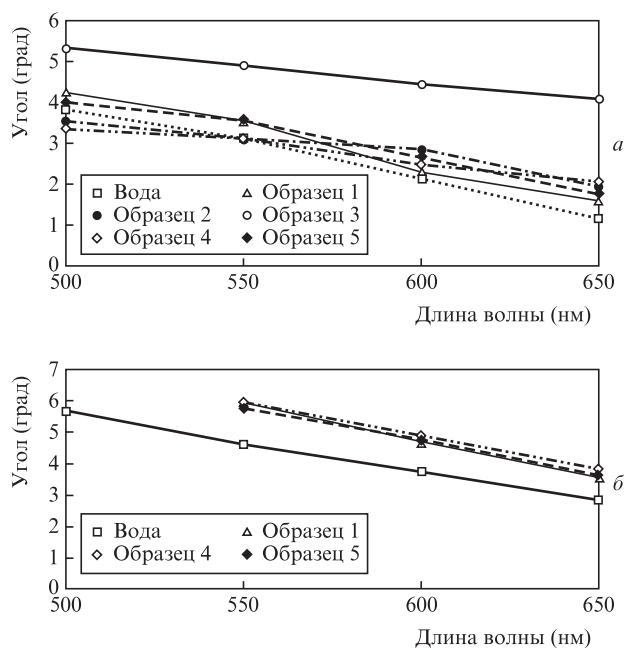


Рис.8. Частотно-угловые характеристики конической эмиссии СК для центрального круга (а) и кольца (б).

#### 4. Заключение

Включение полисахаридов, наночастиц Au + НВР и КТ CdS в THEOS значительно снижает пороги филаментации образцов и повышает эффективность выхода СК в видимой области. Включение чистого НВР повышает порог филаментации образца, но снижает эффективность выхода СК в видимой области. Материалы с наночастицами Au + НВР и КТ CdS имеют пороги энергии падающего излучения, превышение которых приводит к изменению свойств филаментации материалов – повышению порогов филаментации до уровня THEOS и снижению эффективности преобразования в СК. У материалов с наночастицами Au + НВР изменения необратимы; у материалов с КТ CdS происходит постепенное частичное восстановление свойств в течение нескольких часов. Установлены частотно-угловые характеристики конической эмиссии СК для ряда образцов. Наибольшее влияние на характеристики конической эмиссии СК-образцов THEOS оказывает внедрение полисахарида гиалуроната Na.

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

1. Kaminskii A.A., Dong J., Eichler H.J., Hanuza J., Ueda K., Maczka M., Rhee H., Bettinelli M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 821 (2009).
2. Kaminskii A., Bagayev S.N., Ueda K., Dong J., Eichler H.J. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 270 (2010).

3. Becker P., Bohaty L., Liebertz J., Kleebe H.-J., Muller M., Eichler H.J., Rhee H., Hanuza J., Kaminskii A.A. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 367 (2010).
4. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., in *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials* (Weinheim: Wiley-vCH, 2007, pp 1–40).
5. Pelton M., Aizpurua J., Bryant G. *Laser Phot. Rev.*, **2**, 136 (2008).
6. Bohm D., Pines D. *Phys. Rev.*, **82**, 625 (1951).
7. Govorov A., Richardson R. *Nano Today*, **2**, 1 (2007).
8. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
9. Durach M., Rusina A., Stockman M.I., Nelson K. *Nano Lett.*, **7**, 3145 (2007).
10. Nie S., Emory S.R. *Science*, **275**, 1102 (1997).
11. Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A., Penninkhof J.J., Polman A. *Phys. Rev.*, **71**, 235408 (2005).
12. Bozhevolnyi S., Volkov V., Devaux E., Ebbesen T. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 046802 (2005).
13. Driben R., Husakou A., Herrmann J. *Opt. Lett.*, **34**, 14 (2009).
14. Murray W.A., Barnes W.L. *Adv. Mater.*, **19**, 3771 (2007).
15. Shalaev V.M. *Nature Photon.*, **1**, 41 (2007).
16. Alfano R.R., Shapiro S.L. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 584 (1970).
17. Driben R., Husakou A., Herrmann J. *Opt. Express*, **17**, 20 (2009).
18. Кульчин Ю.Н., Голик С.С., Прощенко Д.Ю., Чехленок А.А., Постнова И.В., Майор А.Ю., Щипунов Ю.А. *Квантовая электроника*, **43**, 370 (2013).
19. Кандидов В.П., Шленов С.А., Косарева О.Г. *Квантовая электроника*, **39**, 205 (2009).
20. Kandidov V.P., Dormidonov A.E., Kosareva O.G., Akozbek N., Scalora M., Chin S.L. *Appl. Phys. B*, **87**, 29 (2007).
21. Couairon A., Mysyrowicz A. *Phys. Rep.*, **441**, 47 (2007).
22. Rogach A.L., Talapin D.V., Weller H. *Colloids and colloid assemblies* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004).
23. Ремпель А.А. *Успехи химии*, **76**, 474 (2007).
24. Schaefer H.-E. *Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine* (Berlin: Springer, 2010).
25. Michalet X., Pinaud F.F., Bentolika L.A., et al. *Science*, **307**, 538 (2005).
26. Jiang W., Singhal A., Fischer H., et al., in *BioMEMS and Biomedical Nanotechnology, Vol. 3. Therapeutic Micro/Nanotechnology* (New York: Springer, 2006, pp 137–156).
27. Lin C.-A.J., Li J.K., Sperling R.A., et al., in *Annual Review of Nanoresearch* (Singapore: World Scientific Publishing, 2006, pp 467–530).
28. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. *Рос. нанотехнологии*, **2**, 160 (2007).
29. de Dios A.S., Diaz-Garcia M.E. *Anal. Chim. Acta*, **666**, 1 (2010).
30. Purcell-Milton F., Gun'ko Y.K. *J. Mater. Chem.*, **22**, 16687 (2012).
31. Brinker C.J. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (San Diego, California: Academic Press, 1990, vol. 3, p. 522).
32. Shchipunov Yu. A., in *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials* (Weinheim: Wiley, 2007).
33. Wilms D., Stiriba S.E., Frey H. *Accounts Chem.*, **43**, 129 (2009).
34. Postnova I., Bezverby A., Golik S., Kulchin Yu., Li H., Wang J., Kim I., Ha C-S., Shchipunov Yu. *Intern. Nano Lett.*, **2**, 12 (2012).
35. Porras A.M., Dubietis A., Kucinskas E., Bragheri F., Degiorgio V., Couairon A., Faccio D., Trapani P.D. *Opt. Lett.*, **30**, 24 (2005).
36. Дормидонов А.Е., Кандидов В.П., Компанец В.О., Чекалин С.В. *Квантовая электроника*, **39**, 653 (2009).
37. Кандидов В.П., Сметанина Е.О., Дормидонов А.Е., Компанец В.О., Чекалин С.В. *ЖЭТФ*, **140**, 3 (2011).