

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

# Z-сканирование при монохроматической лазерной накачке: исследование насыщенного поглощения в суспензии многослойных углеродных нанотрубок

Г.М.Михеев, Р.Ю.Кривенков, К.Г.Михеев, А.В.Окотруб, Т.Н.Могилева

*На базе одномодового одночастотного импульсного YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера с пассивной модуляцией добротности разработана и создана система, позволяющая с высокой точностью исследовать нелинейно-оптические свойства жидкости, помещенной в оптическую кювету с непросветленными входными окнами. Работоспособность созданной системы продемонстрирована на примерах исследования насыщенного поглощения водной суспензии многослойных углеродных нанотрубок и нелинейного поглощения стеклянного цветного фильтра ЖС18 на длине волны 532 нм.*

*Ключевые слова:* z-сканирование, монохроматическая лазерная накачка, интерференция, отражение, насыщенное поглощение, нелинейное просветление и поглощение, многослойные углеродные нанотрубки, цветной стеклянный фильтр.

### 1. Введение

Одним из методов исследования нелинейно-оптических свойств материалов является метод z-сканирования, основанный на измерении коэффициента оптического пропускания исследуемого образца при его сканировании вдоль оси сфокусированного пучка лазера. Этот метод известен давно [1, 2] и в настоящее время широко используется для исследования оптического ограничения мощности и нелинейного просветления суспензий различных наночастиц с помощью лазеров нано- и фемтосекундной длительности (см., напр., [3–11]). Техника z-сканирования позволяет получать информацию о коэффициентах нелинейного пропускания и нелинейной рефракции. Для получения информации о коэффициенте нелинейного пропускания обычно используют схему с открытой апертурой [12], а для исследования нелинейной рефракции – схему z-сканирования с закрытой апертурой. Известны схемы z-сканирования, при которых измерения с открытой и закрытой апертурами осуществляются за один проход сканирования [13, 14]. Для этого пучок лазера после прохождения исследуемого образца расщепляется на два пучка, направляемых на фотоприемники, один из которых снабжен входной диафрагмой.

В случае использования одночастотного лазерного источника при z-сканировании исследуемого образца с непросветленными входными поверхностями возможно случайное изменение коэффициента оптического отражения от исследуемого образца из-за скачкообразного изменения частоты продольной моды лазера, приводящего к искажению интерференционной картины отраженных пучков от передней и тыльной поверхностей образца.

Г.М.Михеев, Р.Ю.Кривенков, К.Г.Михеев, Т.Н.Могилева. Институт механики УрО РАН, Россия, 426067 Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34; e-mail: mikheev@udman.ru, roman@udman.ru  
А.В.Окотруб. Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

Поступила в редакцию 4 февраля 2016 г., после доработки – 9 июня 2016 г.

Кроме того, при z-сканировании из-за неточности настройки оси движения координатного стола вдоль оси пучка лазера происходит небольшое смещение светового пучка в поперечном направлении относительно исследуемого образца. В результате при сканировании образца вдоль оси сфокусированного пучка лазера (из-за отклонения поверхностей исследуемого образца от плоскопараллельности) возможно незначительное изменение оптического пути луча, отраженного от тыльной поверхности образца.

Как следствие, в случае монохроматической накачки при z-сканировании коэффициент отражения от исследуемого образца может заметно измениться из-за интерференции лучей, отраженных от передней и тыльной поверхностей. Это может привести к вариациям (в пределах нескольких процентов) измеряемого сигнала, характеризующего коэффициент пропускания не обладающего нелинейно-оптическими свойствами образца.

Для уменьшения влияния интерференции на результаты измерений поверхности исследуемых образцов необходимо покрывать просветляющим покрытием. Согласно [2], для уменьшения модуляции коэффициента пропускания до 1% коэффициенты отражения от лицевой и тыльной сторон образца не должны превышать 0.25%. Нанесение просветляющего покрытия в ряде случаев нецелесообразно из-за его относительно низкой лучевой прочности, так как при z-сканировании исследуемый образец при прохождении сфокусированного пучка через перетяжку подвергается воздействию лазерного излучения большой интенсивности. Кроме того, при исследовании нелинейно-оптических свойств образца в широком диапазоне длин волн обеспечение низкого коэффициента отражения его поверхностей во всем исследуемом диапазоне затруднительно.

Таким образом, наличие ошибок эксперимента, обусловленных интерференцией отраженных пучков от непросветленных поверхностей исследуемого образца при монохроматической лазерной накачке, усложняет исследование «тонких» нелинейно-оптических эффектов, сопровождающихся незначительным изменением коэффициента пропускания. К таким эффектам, например, отно-

сится насыщенное поглощение (НП) – просветление оптической среды, характеризующееся кратковременным уменьшением ее коэффициента поглощения при прохождении светового импульса большой интенсивности и обусловленное электронным переходом между двумя энергетическими уровнями. Исследование НП, проявляющегося в нанокристаллических материалах [15–19], в последнее время вызывает повышенный интерес для создания лазеров с пассивной синхронизацией мод.

Цель настоящей работы – разработка и создание системы  $z$ -сканирования, позволяющей за один ход сканирования получать с высокой точностью зависимости от координаты  $z$  нелинейного пропускания и нелинейной рефракции жидкости, помещенной в оптическую кювету с непросветленными входными окнами, при одночастотной лазерной накачке, а также демонстрация работоспособности этой системы на примере обнаружения НП в водной суспензии многослойных углеродных нанотрубок и нелинейного поглощения в стеклянном цветном фильтре ЖС18 на длине волны 532 нм.

## 2. Предварительные оценки

Обычно в экспериментах при исследовании нелинейно-оптических свойств суспензия нанокристаллического материала помещается в оптическую кювету, имеющую плоскопараллельные рабочие поверхности. Для  $z$ -сканирования кювета располагается на однокоординатном столике, причем рабочая поверхность кюветы ориентирована к падающему пучку под углом, близким к нормальному, т. е. угол падения пучка  $\varphi$  на поверхность кюветы мал. При расчете коэффициента пропускания лазерного излучения через кювету с суспензией наночастиц можно пренебречь отражениями от внутренних поверхностей кюветы из-за близости показателей преломления стеклянного (кварцевого) материала и жидкости (например, воды). Для простоты также пренебрежем поглощением света в суспензии. Тогда коэффициент пропускания  $T$  монохроматического лазерного излучения через кювету с суспензией в первом приближении можно определить, используя многолучевую интерференцию, возникающую при прохождении световой волны через исследуемый плоскопараллельный диэлектрический слой. Для этого воспользуемся известной формулой Эйри (см., напр., [20]):

$$T = \frac{1}{1 + [4r/(1-r)^2] \sin^2(\delta/2)}, \quad (1)$$

$$\delta = (4\pi/\lambda)nd\cos\varphi \pm \pi, \quad (2)$$

где  $r$  – коэффициент отражения от границ слоя;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $n$  и  $d$  – показатель преломления и толщина диэлектрического слоя соответственно. Хорошо известно, что для поверхности раздела воздух–стекло (кварц) при нормальном падении  $r = 0.04$ . Из формул (1) и (2) следует, что небольшой сдвиг длины волны падающего излучения, возможный из-за изменения частоты генерации лазера на величину  $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$ , может приводить к изменению коэффициента пропускания на 1.1%. То же происходит и при незначительном изменении толщины диэлектрического слоя. Если, например, при  $z$ -сканировании изменение толщины диэлектрического слоя, обусловленное неточностью юстировки оптической системы и клиновидностью кюветы, составляет 0.02 мкм, то возможно изменение коэффициента пропускания на 2.5%. Таким образом, при монохроматической лазерной накачке интерференция пучков, отраженных от лицевой и тыльной сторон плоскопараллельной кюветы с исследуемой суспензией, может приводить к изменению коэффициента пропускания, которое никак не связано с нелинейностью суспензии, а обусловлено нестабильностью лазера по частоте и несовершенством оптической кюветы.

## 3. Система $z$ -сканирования с одночастотным лазерным источником

Одним из методов устранения влияния интерференции на коэффициент пропускания оптической кюветы с жидкостью при  $z$ -сканировании является применение узкого лазерного пучка и расположение оптической кюветы наклонно к падающему пучку. В этом случае можно добиться условия, при котором лучи, отраженные от лицевой и тыльной сторон кюветы, не интерферируют.

Оптическая схема разработанной и созданной системы  $z$ -сканирования в упрощенном виде представлена на рис.1. В качестве одночастотного источника лазерного излучения  $I$  использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с резонатором, построенным по оптической схеме, описанной в [21]. Оптическая длина резонатора составляла около 110 см. Лазер работал в одномодовом и одночастотном режиме и

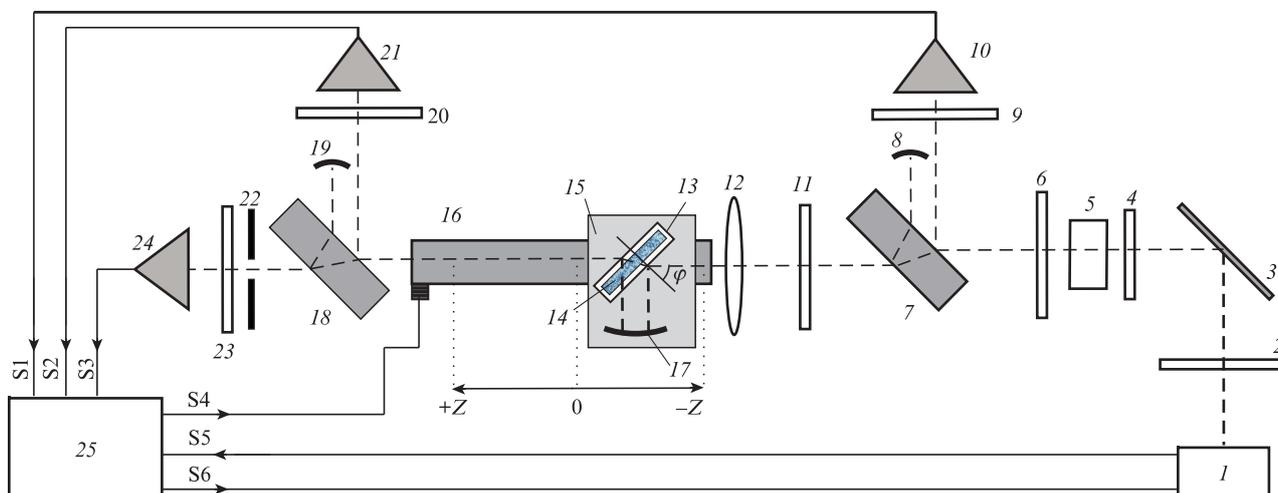


Рис.1. Схема эксперимента.

обеспечивал генерацию гладких лазерных импульсов на длине волны 1064 нм длительностью 21.2 нс. Диаметр лазерного пучка равен 1.7 мм. Параметр  $M^2$ , характеризующий качество лазерного пучка, измеренный с помощью линзы с фокусным расстоянием 0.192 м и профилометра лазерного пучка BC 106-VIS (ThorLabs), составил 1.03.

В экспериментах лазерный пучок после прохождения через ИК фильтр 2 с помощью поворотного зеркала 3 направлялся на преобразователь излучения во вторую гармонику, состоящий из полуволновой пластины 4, нелинейно-оптического кристалла 5 и фильтра 6, поглощающего излучение на основной частоте. На длине волны 532 нм длительность лазерного импульса  $\tau$ , измеренная (по уровню 0.5 от максимального значения интенсивности) с помощью фотоприемника SIR-5 (ThorLabs) (быстродействие около 60 пс) и широкополосного цифрового осциллографа TDS7704B (ТЕКТРОНИХ) (полоса пропускания 7 ГГц), составляла 13.6 нс, а диаметр лазерного пучка, измеренный по уровню  $1/e^2$  от максимальной интенсивности, – 1.3 мм. Далее излучение второй гармоники лазера направлялось на оптическую делительную пластину 7, установленную под углом падения  $45^\circ$ . Толщина пластины 7 подбиралась такой, чтобы лучи лазера, отраженные от ее лицевой и тыльной сторон, были разделены в пространстве. Эта мера предотвращает интерференцию отраженных пучков и обеспечивает постоянство коэффициента отражения от указанных поверхностей при скачкообразном изменении продольной моды резонатора лазера. Луч, отраженный от лицевой поверхности пластины 7, после ослабления с помощью нейтрального фильтра 9 попадал на опорный фотоприемник 10, обеспечивающий измерение энергии  $E_{in}$  падающих лазерных импульсов. Калибровка фотоприемника 10 осуществлялась с использованием пирозлектрического измерителя энергии ES111 через интерфейс PM100USB (ThorLabs). Луч, отраженный от тыльной стороны пластины 7, поглощался экраном 8.

Для проведения  $z$ -сканирования пучок лазера после прохождения нейтральных фильтров 11 фокусировался линзой 12 с фокусным расстоянием 0.192 м и направлялся на плоскопараллельную оптическую кювету 13 с исследуемой суспензией 14, установленную на платформе 15 однокоординатного столика 16 LTS 150/M (ThorLabs) с минимальным шагом позиционирования 25 мкм. Ось движения платформы настраивалась параллельно оптической оси пучка лазера. Толщина слоя суспензии была 1.055 мм, толщина стенок – 3 мм. Таким образом, полная толщина кюветы составила около 7 мм. Оптическая кювета устанавливалась перпендикулярно ( $\varphi = 0$ ) или наклонно ( $\varphi = 45^\circ$ ) к падающему пучку. При  $\varphi = 45^\circ$  (см. рис.1) лучи лазера, отраженные от лицевой и тыльной сторон кюветы, не пересекались в пространстве и, следовательно, не интерферировали. Эти лучи поглощались экраном 17, установленным на платформе. Отсутствие интерференции обеспечивало постоянство коэффициентов отражения от внешних поверхностей оптической кюветы независимо от положения кюветы на оси  $z$  и скачкообразного изменения продольной моды резонатора лазера.

После прохождения оптической кюветы часть излучения лазера за счет отражения от лицевой поверхности толстой оптической пластины 18 отводилась на фотоприемник 21, с помощью которого определялся нелинейный коэффициент оптического пропускания  $T_{oa}$  в режиме с открытой апертурой по формуле  $T_{oa} = E_{out,oa}/E_{in}$ , где

$E_{out,oa}$  – энергия импульса лазера, измеряемая фотоприемником 21. Луч, отраженный от тыльной поверхности делительной пластины 18, поглощался экраном 19, а нейтральный фильтр 20 служил для ослабления интенсивности излучения. Основной пучок лазера после делительной пластины проходил через диафрагму 22 (коэффициент ослабления  $S = 0.45$ ), нейтральные фильтры 23 и попадал на фотоприемник 24, служивший для определения нелинейного коэффициента пропускания  $T_{ca}$  в режиме с закрытой апертурой по формуле  $T_{ca} = E_{out,ca}/E_{in}$ , где  $E_{out,ca}$  – энергия импульса лазера, измеряемая фотоприемником 24. Автоматическое измерение энергии лазерных импульсов  $E_{in}$ ,  $E_{out,oa}$  и  $E_{out,ca}$ , а также управление работой лазера и шаговым двигателем однокоординатного столика осуществляется с помощью специально разработанного блока 25, подключенного к компьютеру, и специального программного обеспечения [22] по каналам связи S1, S2, ..., S6, как показано на рис.1. Созданное программное обеспечение позволяет учитывать только те вспышки лазера, при которых энергия лазерного импульса  $E_{in}$  удовлетворяет условию

$$(1 - k)E_{in,aver} < E_{in} < (1 + k)E_{in,aver}, \quad (3)$$

где  $k \ll 1$ , а  $E_{in,aver}$  – среднее значение энергии импульса лазера, полученное не менее чем по 100 вспышкам лазера. Программное обеспечение позволяет менять значение  $k$ . Во всех нижеописанных экспериментах  $k = 0.1$ .

#### 4. Испытание созданной системы $z$ -сканирования

Для тестирования созданной системы были проведены сравнительные эксперименты по измерению коэффициента пропускания  $T_{oa}$  оптической кюветы, заполненной дистиллированной водой, при ее перпендикулярной ( $\varphi = 0$ ) и наклонной ( $\varphi = 45^\circ$ ) ориентации относительно оси падающего пучка лазера. Измерения, выполненные при фиксированном  $z$ , показали, что нормированные коэффициенты пропускания  $\bar{T}_{oa}$  для  $\varphi = 45^\circ$  и  $\bar{T}_{oa}$  ( $\varphi = 0$ ), полученные в результате усреднения по 30 лазерным импульсам, удовлетворяющим условию (3), находятся в ин-

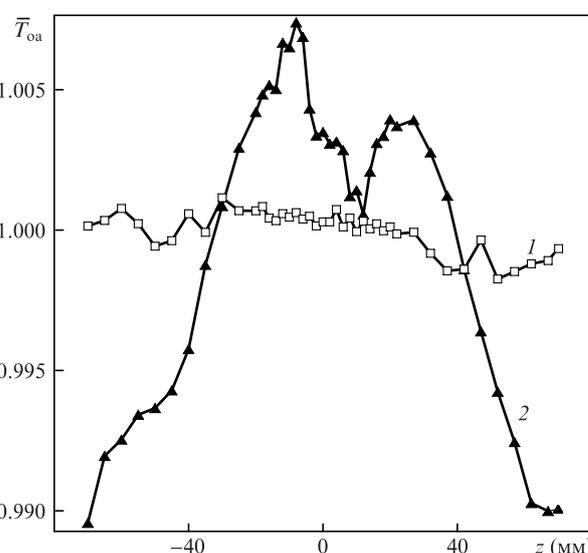


Рис.2. Зависимости нормированного коэффициента пропускания  $\bar{T}_{oa}$  кюветы с дистиллированной водой от координаты  $z$ , полученные при  $\varphi = 45^\circ$  (1) и  $\varphi = 0$  (2).

тервалах  $(1 - \delta_1, 1 + \delta_1)$  и  $(1 - \delta_2, 1 + \delta_2)$  соответственно, где  $\delta_1 = 0.0015$ ,  $\delta_2 = 0.0033$ . Это означает, что ошибка измерения при ориентации измерительной кюветы под углом  $\varphi = 45^\circ$  в 2.2 раза меньше, чем при  $\varphi = 0$ . На рис.2 приведены зависимости нормированных коэффициентов пропускания  $\bar{T}_{oa}$  от координаты  $z$ , где каждая точка получена в результате усреднения по 30 лазерным импульсам, удовлетворяющим (3). Видно, что ординаты точек зависимостей 1 и 2 находятся в интервалах  $(1 - \Delta_1, 1 + \Delta_1)$  и  $(1 - \Delta_2, 1 + \Delta_2)$  соответственно, где  $\Delta_1 = 0.0018$ ,  $\Delta_2 = 0.011$ . Таким образом, при сканировании кюветы вдоль оси  $z$  ошибка измерения коэффициента пропускания возрастает, причем для экспериментальной зависимости, полученной при  $\varphi = 0$  ошибка примерно в 6 раз больше, чем в случае  $\varphi = 45^\circ$ . Это наглядно подтверждает возможность уменьшения ошибки измерения коэффициента пропускания за счет применения узкого лазерного пучка и установления кюветы с исследуемой жидкостью наклонно к падающему пучку лазера.

## 5. Применение созданной системы для исследования насыщенного поглощения в суспензии многослойных углеродных нанотрубок

Разработанная система  $z$ -сканирования использовалась для наблюдения и исследования НП в водной суспензии многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом электродугового испарения графита [23]. Для получения водной суспензии синтезированные УНТ были очищены и химически модифицированы по методике, описанной в [24, 25]. Наиболее совершенные многослойные УНТ получают в наросте перенесенного углерода при электродуговом испарении графита в инертной атмосфере. Они не содержат примесей других элементов, имеют минимальное количество структурных дефектов и обладают баллистическим характером электропроводности. Для придания нанотрубкам, синтезированным электродуговым методом, способности образовывать устойчивые суспензии в воде, а также для очистки УНТ от наночастиц аморфного углерода, нанографита и стеклоглерода внутренняя часть нароста перенесенного углерода была подвергнута химической обработке.

Очистку УНТ от побочных продуктов синтеза проводили исходя из предположения о различии взаимодействия разных углеродных фаз с раствором перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) в концентрированной серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Взаимодействие графита с образующимся в растворе  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  приводит к синтезу слоистого интеркалированного соединения – оксида графита состава, близкого к  $\text{C}_4\text{O}$ . Аморфный углерод в тех же условиях разрушается с образованием органического соединения – меллитовой кислоты  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ , которая легко растворяется в воде. В результате окисления многослойных УНТ происходит присоединение кислородсодержащих групп к поверхности частиц, что обеспечивает образование коллоидного раствора УНТ в воде.

Осаждение УНТ осуществлялось с помощью раствора хлорного железа  $\text{FeCl}_3$ . В результате гидролиза выделялся гидроксид железа, образующий композит с окисленными УНТ. Высушенный на воздухе композит заливали небольшим количеством концентрированной соляной

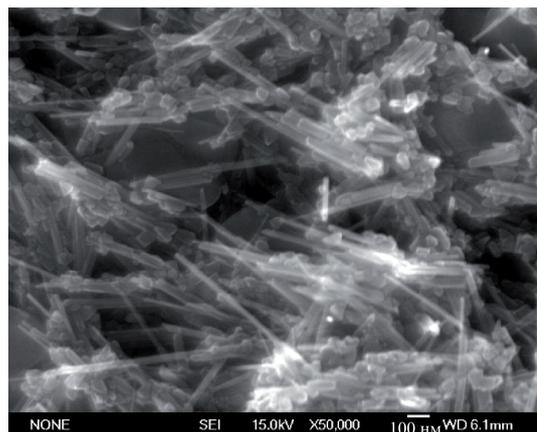


Рис.3. Микрография наночастиц исследуемой суспензии, полученная с помощью растрового электронного микроскопа.

кислоты и смесь оставляли на сутки для растворения гидроксида железа. Осадок отмывали на фильтре от  $\text{FeCl}_3$  5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветного фильтрата, затем дистиллированной водой до появления темной окраски фильтрата. Исследование строения наночастиц суспензии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F показало, что большинство УНТ имеет диаметр 15–20 нм и длину менее 1 мкм (рис.3) [26].

На рис.4 представлены спектры оптической плотности исследуемой суспензии при разных концентрациях УНТ (относительно спектра дистиллированной воды), полученные с помощью двухлучевого УФ спектрометра Lambda 650. Типичный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) исследуемых многослойных УНТ, осажденных из суспензии на стеклянную подложку, показан на рис.5. Спектр получен с помощью спектрометра КРС (Horiba Jobin Yvon HR800) при длине волны возбуждающего излучения 632.8 нм и плотности мощности 5 кВт/см<sup>2</sup>. В полученном спектре присутствуют графитовые моды с частотными сдвигами 1585 см<sup>-1</sup> (G-полоса, вызванная колебаниями связей С – С в одной плоскости) и 1336 см<sup>-1</sup> (D-полоса, появляющаяся вследствие наличия дефектов в нанотрубках) [27, 28]. В спектре также видна мода с частотным сдвигом 2660 см<sup>-1</sup> (2D-полоса), возникающая вследствие двухфотонного рассеяния [28]. Высокая ин-

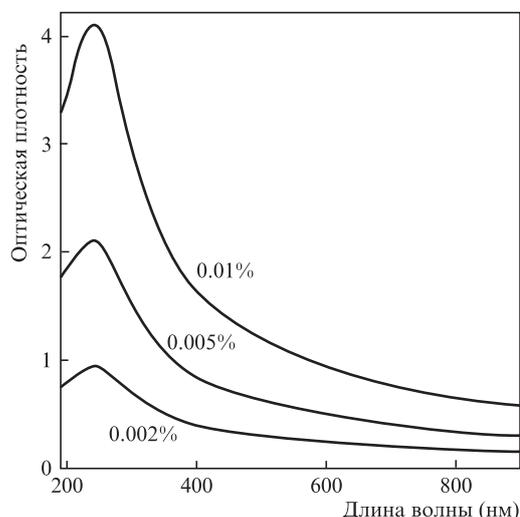


Рис.4. Спектры оптической плотности суспензии многослойных УНТ для концентраций 0.01, 0.005 и 0.002 мас.%.

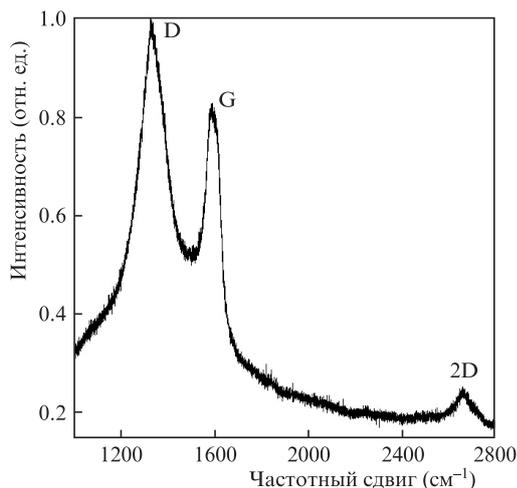


Рис.5. Спектр комбинационного рассеяния света многослойных УНТ, полученный при возбуждении излучением на длине волны 632.8 нм при плотности мощности излучения 5 кВт/см<sup>2</sup>.

тенсивность D-полосы и низкая интенсивность 2D-полосы по отношению к G-полосе указывает на наличие большого количества дефектов в исследуемых нанотрубках [27].

Для исследований нелинейно-оптических свойств суспензии УНТ с концентрацией 0.01 мас.% была помещена в стандартную плоскопараллельную оптическую кювету с рабочей толщиной 1.055 мм и толщиной стенок по 3 мм. При z-сканировании кювета устанавливалась под углом  $\varphi = 45^\circ$  к оптической оси сфокусированного пучка лазера (см. рис.1). Лазерные импульсы следовали с частотой 1 Гц. На рис.6 представлены зависимости нормированного коэффициента нелинейного пропускания  $\bar{T}_{oa}(z) = T_{oa}(z)/T_{oa}(z = 70 \text{ мм})$ , полученные для энергий импульса лазера  $E_{in} = 11, 28, 49$  и 181 мкДж. Из экспериментальных данных для  $T_{ca}(z)$  и  $T_{oa}(z)$  при  $E_{in} = 11$  мкДж получена зависимость нормированного коэффициента пропускания  $\bar{t}(z) = t(z)/t(z = 70 \text{ мм}) = T_{ca}(z)/T_{oa}(z)$  (рис.7). В соответствии с [12], эта зависимость характеризует нелинейную рефракцию третьего порядка в отсутствие нелинейного поглощения. Следует отметить, что экспериментальные значения  $\bar{t}(z)$ , полученные при  $E_{in} = 28, 49$  и 181 мкДж, имеют большой разброс и не могут интерпретироваться как результат нелинейной рефракции.

Проявление НП в исследуемой суспензии наглядно демонстрирует рис.6,а. Видно, что в области перетяжки пучка ( $z = 0$ ), где интенсивность падающего излучения составляет около 10 МВт/см<sup>2</sup>, коэффициент пропускания  $\bar{T}_{oa}$  возрастает примерно на 2% по сравнению с линейным коэффициентом пропускания. В зависимости  $\bar{T}_{oa}(z)$ , полученной при  $E_{in} = 28$  мкДж (рис.6,б), наряду с НП наблюдается провальное уменьшение  $\bar{T}_{oa}$  в области перетяжки пучка. Дальнейшее увеличение  $E_{in}$  (рис.6,в, г) сопровождается существенным уменьшением  $\bar{T}_{oa}$  при  $z = 0$ . Одним из возможных механизмов, приводящих к уменьшению  $\bar{T}_{oa}$  при интенсивностях падающего излучения более 10 МВт/см<sup>2</sup>, является двухфотонное поглощение и (или) обратное НП [29].

Для аппроксимации экспериментальных зависимостей, представленных на рис.6, можно воспользоваться следующим выражением для коэффициента поглощения  $\alpha$ , характеризующего НП [16], с учетом нелинейного поглощения, обусловленного двухфотонным поглощением [2, 30]:

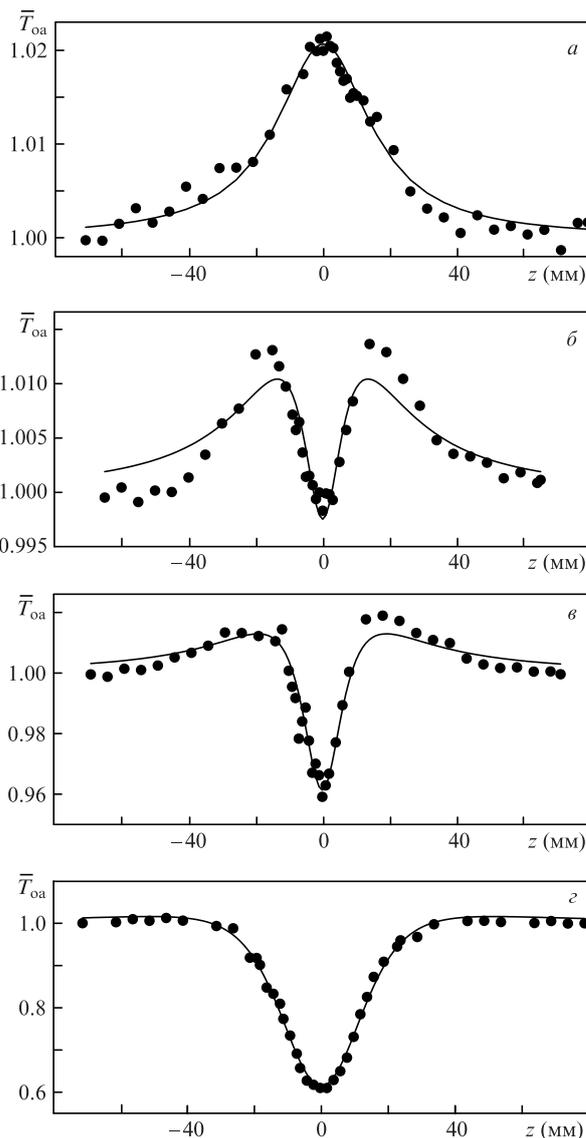


Рис.6. Зависимости нормированного коэффициента пропускания  $\bar{T}_{oa}$  водной суспензии многослойных УНТ с концентрацией 0.01 мас.% от координаты  $z$ , полученные для геометрии эксперимента с открытой апертурой при  $\varphi = 45^\circ$  и  $E_{in} = 11$  (а), 28 (б), 49 (в) и 181 мкДж (г) (точки – эксперимент, сплошные кривые – аппроксимации по теоретическим функциям).

$$\alpha = \alpha_{ns} + \alpha_0/[1 + I(z)/I_{sat}] + \beta I(z), \tag{4}$$

где  $I(z)$  – интенсивность падающего излучения;  $\alpha_{ns}$  – линейный коэффициент поглощения, не связанный с НП;  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения, характеризующий НП при интенсивности  $I(z)$ , стремящейся к нулю;  $I_{sat}$  – интенсивность насыщения (коэффициент, определяющий способность среды проявлять самопросветление);  $\beta$  – коэффициент, характеризующий двухфотонное поглощение;  $I(z) = E_{in}/[\tau S(z)]$ ;  $S(z) = \pi w^2(z)$ ;  $w(z)$  – радиус лазерного пучка на расстоянии  $z$  от перетяжки ( $z = 0$ ) сфокусированного пучка лазера. Для гауссова пучка справедливо  $w^2(z) = w_0^2[1 + (\lambda z/\pi w_0^2)^2]$ , где  $w_0$  – радиус пучка в перетяжке. В наших экспериментах  $w_0 = 51.3$  мкм.

При аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рис.6,а, в уравнении (4) членом, описывающим двухфотонное поглощение, можно пренебречь. Как видно из рис.6,а аппроксимирующая кривая с двумя най-

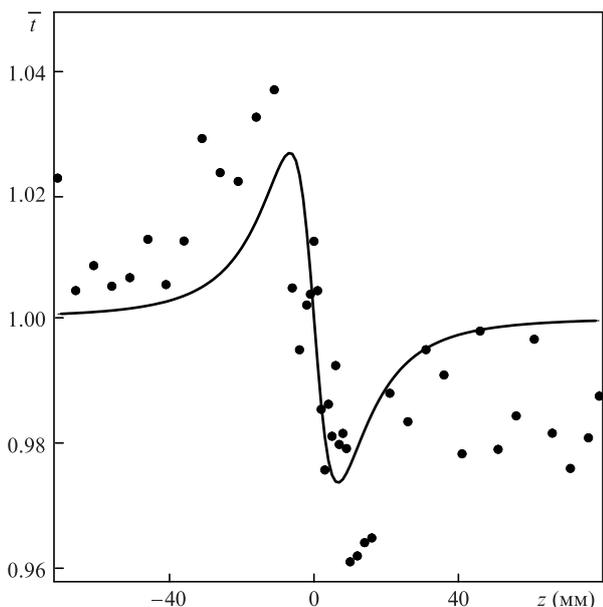


Рис.7. Зависимость нормированного коэффициента пропускания  $\bar{t}$ , характеризующего нелинейную рефракцию водной суспензии многослойных УНТ, от координаты  $z$ , полученная при  $\varphi = 45^\circ$  и  $E_{in} = 11$  мкДж (точки – эксперимент, сплошная кривая – аппроксимация по теоретической функции).

денными параметрами  $\alpha_0 = 0.25$  см<sup>-1</sup> и  $I_{sat} = 2.8$  МВт/см<sup>2</sup> хорошо описывает полученную экспериментальную зависимость. С учетом этого находим, что  $\alpha_{ns} = 24.9$  см<sup>-1</sup>. В результате аппроксимации экспериментальных данных, приведенных на рис.6,а, имеем  $\beta = 0.2$  см/МВт. Некоторое отклонение значений аппроксимирующих функций, представленных на рис.6,б–г, от экспериментальных точек можно объяснить проявлением нелинейного рассеяния света [26, 31], что не учитывалось в выражении (4).

Обычно считается, что свойством насыщенного поглощения обладают однослойные, а не многослойные УНТ. Это связано с дискретной энергетической структурой однослойных УНТ, приводящей к появлению пиков поглощения на отдельных длинах волн [32–35]. Однако имеются сообщения о наблюдении НП и в многослойных УНТ (см., напр., [36, 37]). Из рис.4 следует, что исследуемая нами водная суспензия обладает гладким спектром поглощения без каких-либо отличительных пиков в широком диапазоне длин волн, в том числе и на длине волны 532 нм. Это означает, что НП, наблюдаемое в данной работе на длине волны 532 нм, может происходить в широком диапазоне длин волн. Однако, как видно из рис.6,б и в, насыщенное поглощение, возникающее в многослойных УНТ, при незначительном увеличении интенсивности излучения подавляется двухфотонным поглощением и нелинейным рассеянием света. Это говорит о том, что многослойные УНТ мало пригодны для изготовления насыщающих поглотителей.

Из рис.7 следует, что нелинейная рефракция в суспензии многослойных УНТ выражена слабо. Теоретические выражения, описывающие нелинейную рефракцию третьего порядка [2], позволяют аппроксимировать экспериментальные данные, представленные на рис.7, и определить значение показателя керровской нелинейности:  $n_2 = -3.2 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/МВт. Модуль найденного значения  $n_2$  близок к коэффициенту нелинейной рефракции композита силикатного стекла с наночастицами меди [38] и пример-

но в 100 раз превышает  $n_2$  для сероуглерода, полученного в наносекундном диапазоне длительностей лазерных импульсов [39]. Отсутствие в экспериментальных зависимостях  $\bar{t}(z)$ , полученных при  $E_{in} = 28, 49$  и 181 мкДж, характерной для нелинейной рефракции закономерности с минимумами и максимумами можно объяснить нарастанием нелинейного рассеяния света при увеличении мощности падающего излучения.

Следует добавить, что графики зависимостей коэффициента нелинейного пропускания от  $z$ , похожие на наши результаты (см. рис.6), ранее были получены и в других работах, например при исследовании НП и обратного НП в суспензиях наночастиц платины [29], а также в суспензиях серебряных нанопроволок [40]. В этих исследованиях, проведенных с помощью лазерных импульсов наносекундной длительности, разброс экспериментальных точек нормированного коэффициента пропускания доходил до 1% [29] и 5% [40]. На наш взгляд, одной из причин такого большого разброса экспериментальных точек в указанных работах может являться влияние интерференции на коэффициент пропускания при монохроматической лазерной накачке.

## 6. Исследование нелинейного поглощения в цветном стеклянном оптическом фильтре

Возможности созданной лазерной системы можно также продемонстрировать на примере исследования нелинейного поглощения в оптических фильтрах, изготовленных из цветных неорганических стекол (ГОСТ 9411-81). Следует отметить, что цветные оптические фильтры широко используются в экспериментальной технике. Известно, что некоторые из них проявляют нелинейно-оптические свойства [41]. К ним, в частности, относятся желтые фильтры из цветного стекла ЖС18, содержащие микрокристаллиты  $CdS_{1-x}Se_x$  [42].

На рис.8 показан спектр пропускания (относительно воздуха) стандартного желтого фильтра ЖС18 толщиной 3 мм, установленного под углом  $45^\circ$  к падающему пучку света. На длине волны 532 нм линейный коэффициент пропускания составляет 83.2%. На вставке к рис.8 представлены результаты  $z$ -сканирования с открытой апертурой этого же фильтра, установленного под углом  $45^\circ$  к падающему пучку лазера, при различных энергиях импульса. Видно, что в области перетяжки сфокусированного пучка лазера наблюдается провальное уменьшение коэффициента пропускания  $\bar{T}_{oa}(z)$ . При энергии лазерных импульсов 8 мкДж (плотность мощности 5 МВт/см<sup>2</sup>) в перетяжке пучка коэффициент пропускания уменьшается на 6%. Исследования показали, что экспериментальные зависимости  $\bar{T}_{ca}(z) = T_{ca}(z)/T_{ca}(z = 70$  мм), полученные для оптической ветви схемы с закрытой апертурой, практически повторяют соответствующие зависимости  $\bar{T}_{oa}(z)$ . Это означает, что в фильтре ЖС18 при выше указанных условиях эксперимента НП и нелинейная рефракция не проявляются. Из рис.8 (вставка) также видно, что все полученные экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются формулами, описывающими двухфотонное поглощение [1]. Найденное значение  $\beta$ , характеризующее двухфотонное поглощение в оптическом фильтре ЖС18, составило  $0.13 \pm 0.02$  см/МВт, что на один порядок меньше коэффициента нелинейного поглощения в силикатном стекле, легированном наночастицами меди [43].

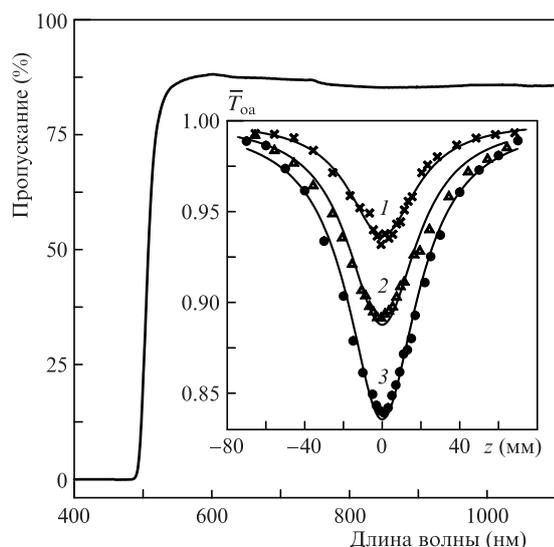


Рис.8. Зависимость линейного коэффициента пропускания стеклянного желтого фильтра ЖС18 при  $\varphi = 45^\circ$  от длины волны света, а также (на вставке) зависимости нормированного нелинейного коэффициента пропускания  $\bar{T}_{0a}$  этого же фильтра от координаты  $z$ , полученные для геометрии эксперимента с открытой апертурой при  $\varphi = 45^\circ$  и  $E_{in} = 8$  (1), 22 (2) и 84 мкДж (3) (точки – эксперимент, кривые – аппроксимации по теоретическим функциям, описывающим двухфотонное поглощение).

## 7. Заключение

Таким образом, применение узкого лазерного пучка совместно с непросветленной оптической кюветой, наклоненной относительно оптической оси, позволяет методом  $z$ -сканирования при монохроматической импульсной лазерной накачке получать зависимости нелинейного пропускания от интенсивности с высокой точностью. Показана возможность измерения коэффициента пропускания с разбросом менее 0.17%. При этом за один проход сканирования возможно получение данных, позволяющих рассчитывать коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции жидкости. Применение созданной схемы позволяет наблюдать насыщенное поглощение и нелинейную рефракцию в суспензиях многослойных УНТ, а также исследовать двухфотонное поглощение в цветных стеклянных фильтрах. В водной суспензии многослойных УНТ насыщенное поглощение в чистом виде наблюдается на длине волны 532 нм при интенсивностях около 10 МВт/см<sup>2</sup>. При увеличении интенсивности в 2–3 раза НП подавляется процессами нелинейного поглощения и нелинейного рассеяния света. Измеренное значение коэффициента, характеризующего двухфотонное поглощение в желтом оптическом фильтре ЖС18 на длине волны 532 нм, составило  $0.13 \pm 0.02$  см/МВт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №16-42-180147\_p\_урал\_a, №16-38-0055\_мол\_a) и Финской академии наук (грант № 288547).

1. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (4), 760 (1990).
2. Chapple P.B., Staromlynska J., Hermann J.A., et al. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **6** (3), 251 (1997).
3. Vivien L., Anglaret E., Riehl D., et al. *Opt. Commun.*, **174**, 271 (2000).
4. Коровин С.Б., Орлов А.Н., Прохоров А.М. и др. *Квантовая электроника*, **31** (9), 817 (2001).

5. Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н. и др. *Письма в ЖТФ*, **33** (6), 41 (2007).
6. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л. и др. *Квантовая электроника*, **39** (4), 342 (2009).
7. Vanyukov V. V., Mikheev G.M., Mogileva T.N., et al. *J. Opt. Soc. Am. B.*, **31** (12), 2990 (2014).
8. Терещенко С.А., Подгаецкий В.М., Герасименко А.Ю. и др. *Квантовая электроника*, **45** (4), 315 (2015).
9. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Перепелица А.С. и др. *Квантовая электроника*, **45** (12), 1143 (2015).
10. Potamianos D., Papadakis I., Kakkava E., et al. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24614 (2015).
11. Karimzadeh R., Arandian A. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 025401 (2015).
12. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M. *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials* (New York: Marcel Dekker, 1998).
13. George M., Muneera C.I., Singh C.P., et al. *Opt. Laser Technol.*, **40**, 373 (2008).
14. Ferdinandus M.R., Reichert M., Ensley T.R., et al. *Opt. Mater. Express*, **2** (12), 1776 (2012).
15. Таусенев А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С. и др. *Квантовая электроника*, **37** (3), 205 (2007).
16. Hasan T., Sun Z., Wang F., et al. *Adv. Mater.*, **21** (38-39), 3874 (2009).
17. Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. *Phys. E*, **44**, 1082 (2012).
18. Михеев Г.М., Ванюков В.В., Могилева Т.Н. и др. *Письма в ЖТФ*, **41** (24), 9 (2015).
19. Tan W.D., Su C.Y., Knize R.J., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 031106 (2010).
20. Розенберг Г.В. *Оптика тонкослойных покрытий* (М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958).
21. Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. *Квантовая электроника*, **19** (1), 45 (1992).
22. Кривенков Р.Ю., Михеев Г.М., Зонов Р.Г. и др. *Химическая физика и мезоскопия*, **17** (3), 471 (2015).
23. Окотруб А.В., Шевцов Ю. В., Насонова Л.И. и др. *ПТЭ*, № 1, 193 (1995).
24. Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Алексашин В. М. и др. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49** (6), 1049 (2007).
25. Михеев Г.М., Ванюков В.В., Могилева Т.Н., Окотруб А.В. *ПТЭ*, № 6, 81 (2010).
26. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В. и др. *Квантовая электроника*, **40** (1), 45 (2010).
27. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. *Phys. Rep.*, **409**, 47 (2005).
28. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., et al. *Phys. Status Solidi B*, **251**, 2444 (2014).
29. Gao Y., Zhang X., Li Y., et al. *Opt. Commun.*, **251**, 429 (2005).
30. Ганеев Р.А., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **37** (7), 605 (2007).
31. Vanyukov V., Mogileva T., Mikheev G., et al. *Appl. Opt.*, **52** (18), 4123 (2013).
32. Sakakibara Y., Tatsuura S., Kataura H., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L494 (2003).
33. Set S.Y., Yaguchi H., Tanaka Y., Jablonski M. *J. Light Technol.*, **22** (1), 51 (2004).
34. Ильичев Н.Н., Образцова Е.Д., Гарнов С.В., Мосалева С.Е. *Квантовая электроника*, **34** (6), 572 (2004).
35. Ильичев Н.Н., Образцова Е.Д., Пащинин П.П. и др. *Квантовая электроника*, **34** (9), 785 (2004).
36. Lim S., Elim H., Gao X., et al. *Phys. Rev. B*, **73**, 0455402 (2006).
37. Lin X.C., Zhang L., Tsang Y.H., et al. *Laser Phys. Lett.*, **10**, 055805 (2013).
38. Battaglin G., Calvelli P., Cattaruzza E., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3953 (2001).
39. Ganeev R. A., Rysnyansky A. I., Baba M., et al. *Appl. Phys. B*, **78**, 433 (2004).
40. Zheng C., Ye X.Y., Cai S.G., et al. *Appl. Phys. B*, **101**, 835 (2010).
41. Bindra K. S., Chari R., Shukla V., et al. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **1**, 73 (1999).
42. Бондарь И.В., Зюльков В.А., Котов С.Г. и др. Авт. свид. № 1797963. *Изобретения*, №2 (1993).
43. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **33**, 1081 (2003).