

09

## **Влияние поляризации лазерного излучения на нелинейное рассеяние света в суспензиях наноалмазов**

© Г.М. Михеев, В.В. Ванюков, Т.Н. Могилева, А.П. Пузырь,  
В.С. Бондарь, Ю.П. Свирко

Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия  
Университет Восточной Финляндии, 80101, Йоэнсуу, Финляндия  
Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия  
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2014 г.

Исследовано влияние поляризации лазерного излучения на нелинейное рассеяние света в водных суспензиях детонационных наноалмазов в режиме оптического ограничения мощности (ООМ). Установлено, что в поле наносекундных лазерных импульсов на длине волны 532 nm коэффициент нелинейного пропускания суспензии при ООМ не зависит от поляризации. Нелинейное рассеяние света, наблюдаемое под углом  $90^\circ$  в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации падающего излучения, меняется от угла поляризации по тригонометрическому закону. Показано, что отношение сигналов рассеянного излучения при вертикальной и горизонтальной поляризации имеет немонотонную зависимость от плотности мощности пучка лазера. Полученные результаты объясняются рассеянием Рэлея–Ми и изменением размеров рассеивающих центров в процессе лазерного воздействия на суспензию.

Исследование ООМ в суспензиях нанокремнеземных материалов представляет интерес для создания ограничителей мощности лазерного излучения в широком спектральном диапазоне [1,2]. В суспензиях сажи, углеродных нанотрубок и детонационных наноалмазов ООМ возникает за счет нелинейного поглощения и нелинейного рассеяния света [3–6]. Ранее было показано, что пороговая мощность ООМ в суспензиях углеродных нанотрубок зависит от размера наночастиц [7], физико-химических свойств дисперсионной среды [8,9], а также длительности импульсов и длины волны лазерного излучения [10]. В наших недавних работах [11,12] было установлено, что в водных суспензиях детонационных наноалмазов (ДНА) с увеличением размеров кластеров наночастиц

пороговая мощность ООМ лазерного излучения уменьшается, а эффективность нелинейного рассеяния света возрастает. Однако неизвестны работы, направленные на исследования влияния поляризации лазерного излучения на нелинейное рассеяние света при ООМ в суспензиях углеродных наночастиц. Такие исследования важны для понимания физических аспектов взаимодействия лазерного излучения с ДНА. Целью данной работы является исследование влияния поляризации лазерного излучения на ООМ и нелинейное рассеяние света в водных суспензиях ДНА.

ДНА синтезируются из углерода сильных взрывчатых веществ при их детонации в замкнутом объеме. Из-за специфики синтеза, на поверхности первоначальных наноалмазных кристаллов со средним размером алмазного ядра 4–5 nm [13], склонных к агломерации с образованием более крупных частиц, имеются примеси (см., например, [14]). Поэтому суспензии, получаемые из порошков ДНА, даже после их ультразвуковой обработки являются нестабильными во времени. Химическая очистка позволяет снизить концентрацию поверхностных примесей наночастиц и получать весьма устойчивые водные суспензии простым перемешиванием порошка ДНА в деионизованной воде без ультразвукового воздействия [15]. В данной работе очистку проводили добавлением раствора NaCl к порошку ДНА, предварительно суспендированного в деионизованной воде с помощью ультразвука. Такая обработка приводила к снижению поверхностных примесей, что увеличивало коллоидную устойчивость наночастиц. Для проведения исследований были получены образцы порошков ДНА, имеющие, согласно измеренному динамическому рассеянию света (Malvern Zetasizer Nano ZS), средний размер 50 nm (характеристики ДНА более подробно представлены в нашей работе [12]). Приготовление водных суспензий заданной концентрации осуществляли простым добавлением к навеске очищенного порошка ДНА необходимого объема деионизованной воды. Отличительной характеристикой полученных суспензий является их высокая коллоидная стабильность во времени (более 3 лет).

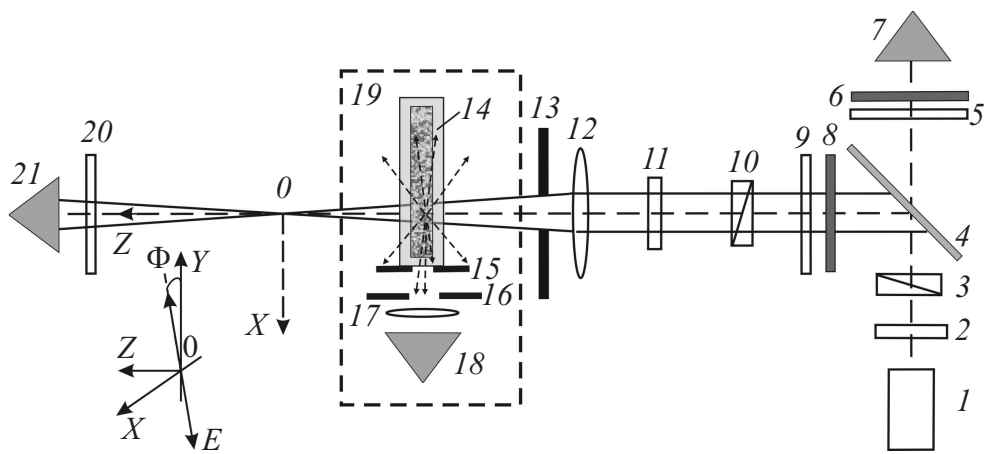
Исследования проводились с суспензией ДНА с концентрацией 1 mass %, помещенной в оптическую кювету толщиной 1.06 mm. Линейный коэффициент пропускания кюветы с суспензией относительно воздуха на длине волны 532 nm составлял 21.6%.

В экспериментах использовалось линейно поляризованное излучение ТЕМ<sub>00</sub>-моды второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с пассивной модуляцией добротности (длина волны  $\lambda = 532$  nm, длительность импульсов — 17 ns). Для регулирования плотности энергии  $P_{in}$  импульсов падающего излучения на кювету с исследуемой суспензией применялись метод  $z$ -сканирования [16], а также способ управления энергией лазерных импульсов с помощью полуволновой пластины и поляризатора. Здесь  $P_{in} = E_{in}/S$ , где  $E_{in}$  и  $S$  — энергия импульса и площадь сечения падающего пучка лазера соответственно.

$Z$ -сканирование осуществлялось по модернизированной схеме [5,17] (рис. 1). В этой схеме наличие дополнительного фотоприемника 18, размещенного на координатном столике 19, позволяло регистрировать возникающее под прямым углом к падающему лазерному излучению нелинейное рассеяние света в кювете 14 с исследуемой суспензией ДНА по мере сканирования кюветы вдоль оси  $Z$  относительно фокуса собирающей линзы 12 с фокусным расстоянием 100 mm. Диаметр перетяжки лазерного пучка в фокусе составлял 70  $\mu$ m. Энергии лазерных импульсов на входе и на выходе кюветы 14 регистрировались с помощью фотоприемников 7 и 21 соответственно. Разделение пучка лазера 1 на опорную и измерительную ветви осуществлялось с помощью делительного зеркала 4. Для подавления излучения первой гармоники лазера использовались фильтры 6,8 из цветного стекла СЗС-21. Нейтральные фильтры 5,9 и 20 применялись для обеспечения необходимого уровня падающей мощности на фотоприемники 7 и 21 соответственно.

При другом способе варьирования  $P_{in}$  измерительную кювету располагали неподвижно в фокусе линзы 12, а энергию лазерных импульсов, направленных на кювету с суспензией, меняли вращением вокруг своей оси полуволновой пластины 2, установленной перед поляризатором 3 (рис. 1).

Для исследования влияния поляризации на нелинейное рассеяние при ООМ в состав схемы были дополнительно введены поляризатор 10 и полуволновая пластина 11. Поляризатор обеспечивал на выходе вертикальную поляризацию излучения (плоскость колебаний вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  совпадала с вертикальной плоскостью  $YZ$ , проходящей через пучок лазера), при этом поляризаторы 3 и 10 были ориентированы относительно друг друга на пропускание. Поворот



**Рис. 1.** Схема эксперимента. На вставке показана ориентация вектора электрического поля  $E$  падающего излучения на квантовую точку с суспензией относительно системы координат  $XYZ$ .

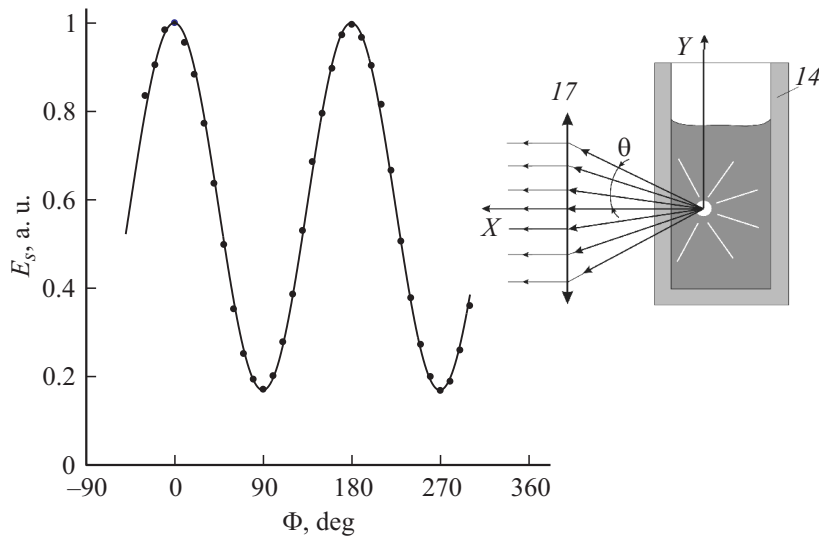
полуволновой пластины вокруг оси падающего пучка позволял изменять угол поляризации  $\Phi$  на выходе пластины.

Зависимость энергии лазерных импульсов  $E_s$ , рассеянных под прямым углом к падающему пучку, от угла поляризации  $\Phi$  излучения исследовалась при разных положениях  $z$  оптической кюветы с суспензией ДНА. При этом регистрировался рассеянный свет (преимущественно в плоскости  $XU$ ), который через две щелевидные диафрагмы  $15$  и  $16$  направлялся на фотоприемник  $18$  с помощью коллимирующей линзы  $17$ . Диафрагма  $15$ , расположенная непосредственно на торце кюветы, предотвращала попадание на фотоприемник лучей света, рассеянных на поверхностях раздела стенок кюветы с воздухом и исследуемой суспензией. Диафрагма  $16$  обеспечивала дополнительную селекцию лучей, лежащих в плоскости  $XU$ . Диафрагма  $13$ , расположенная после фокусирующей линзы  $12$ , уменьшала влияние фоновой засветки и лазерных бликов на работу фотоприемника  $18$ .

Результаты  $z$ -сканирования показали, что вблизи перетяжки лазерного пучка ( $z = 0$ ) коэффициент нелинейного пропускания ( $T$ ) суспензии ДНА резко уменьшается как для вертикальной, так и для горизонтальной поляризации. Ранее мы показали, что это характерно для ООМ в суспензиях ДНА, вызванного вертикально поляризованным лазерным излучением [11,12]. Выявлено, что нелинейный коэффициент пропускания, полученный при разных положениях  $z$ , не зависит от угла поляризации  $\Phi$ . Дополнительные эксперименты с заменой полуволновой пластины  $11$  на четвертьволновую пластину показали, что величина коэффициента  $T$  не зависит от эллиптичности и знака циркулярной поляризации падающего излучения.

На рис. 2 показана зависимость  $E_s$  от угла поляризации  $\Phi$ , полученная экспериментально при расположении кюветы с исследуемой суспензией ДНА в перетяжке лазерного пучка ( $z = 0$ ,  $P_{in} = 4.2 \text{ J/cm}^2$ ). Полученный массив данных хорошо аппроксимируется зависимостью  $E_s(z = 0) = E_s^{\equiv} + E_s^0 \cos^2 \Phi$ , где  $E_s^{\equiv}$  — компонента рассеяния, не зависящая от угла поляризации,  $E_s^0$  — амплитудное значение переменной составляющей рассеяния. Этот результат можно объяснить с позиций теории рассеяния Рэлея–Ми [18].

Для чисто рэлеевского рассеяния, когда  $d < \lambda/15$ , где  $d$  — диаметр рассеивающих частиц, рассеяние вдоль вектора электрического поля отсутствует, так как возбуждаемый им диполь не излучает вдоль своей оси, т.е. в направлении оси  $X$  рассеяние отсутствует, если падающий

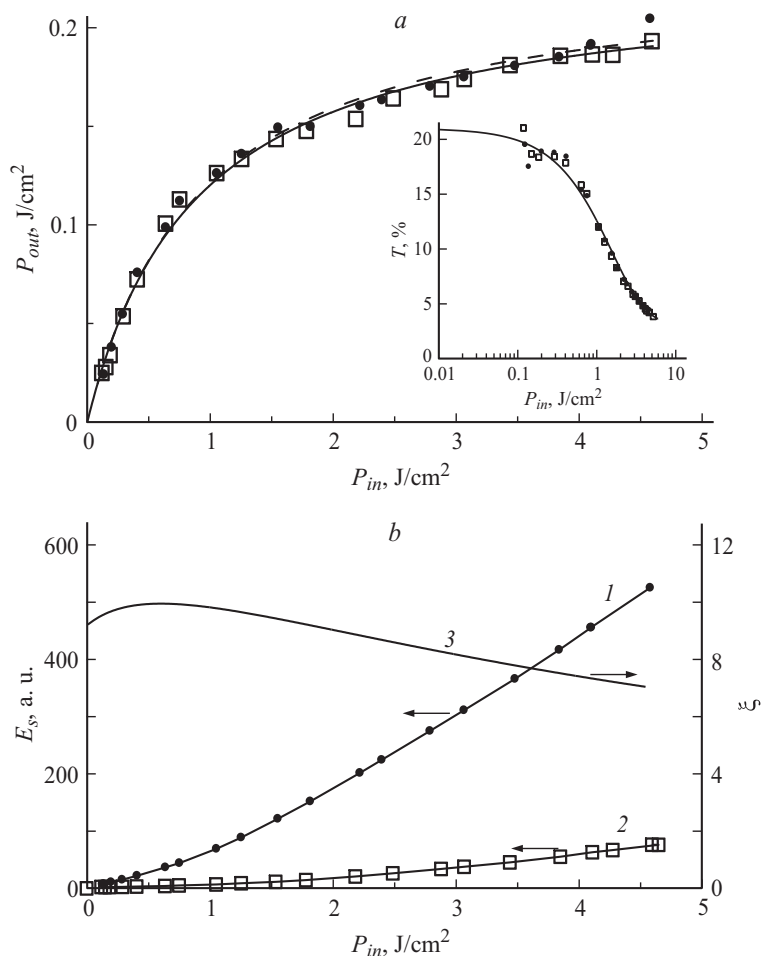


**Рис. 2.** Зависимость энергии  $E_s$  лазерных импульсов, рассеянных под прямым углом к падающему пучку в направлении оси  $X$ , от угла поляризации  $\Phi$  (точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация по формуле  $E_s = E_s^{\equiv} + E_s^0 \cos^2 \Phi$ ). На вставке показано расположение кюветы с исследуемой суспензией относительно короткофокусной линзы 17 в системе координат  $XYZ$ , где ось  $Z$  направлена перпендикулярно к плоскости рисунка.

свет распространяется вдоль оси  $Z$  и имеет поляризацию в плоскости  $XZ$  ( $\Phi = 90^\circ$ ). Однако, как видно из рис. 2, в наших экспериментах при  $\Phi = 90^\circ$  сигнал рассеяния принимает минимальное значение, не обращающееся в нуль. С позиции чисто рэлеевского рассеяния это можно было бы объяснить тем, что на фотоприемник 18 кроме рассеянного света, распространяющегося вдоль оси  $X$ , попадает и свет, распространяющийся в плоскости  $XY$  под некоторым углом к оси  $X$ , как показано на вставке рис. 2. При  $\Phi = 90^\circ$  рэлеевское рассеяние вдоль этих направлений не обращается в нуль, что может проявиться в виде постоянной составляющей  $E_s^{\equiv}$  в зависимости  $E_s(z=0, \Phi)$ . Следовательно, в случае чисто рэлеевского рассеяния,  $E_s^{\equiv}$  должна обратиться в нуль, если регистрация рассеянного излучения производится строго вдоль оси  $X$ . Однако дополнительные эксперименты, проведенные с помощью

световода с рабочим диаметром 0.2 mm, входной торец которого был установлен на место фотоприемника 18 без коллимирующей линзы 17, а его выходной торец был сопряжен с фотоэлектронным умножителем, показали, что постоянная составляющая  $E_s^-$  остается на заметном уровне и при угле регистрации  $2\theta < 2 \text{ mrad}$ . Это означает, что в данных экспериментальных условиях, как и ожидалось, реализуется рассеяние Рэля–Ми.

На рис. 3 приведены результаты исследования ООМ, полученные при регулировании  $E_{in}$  с помощью полуволновой пластины 2 и поляризатора 3 (рис. 1). Из представленных данных (рис. 3, *a*) следует, что нелинейные зависимости плотности энергии  $P_{out}$  на выходе измерительной кюветы от  $P_{in}$  практически совпадают при горизонтальной ( $\Phi = 90^\circ$ ) и вертикальной ( $\Phi = 0$ ) поляризациях. Иными словами, нелинейный коэффициент пропускания  $T$  не зависит от поляризации (рис. 3, *a*, вставка). Однако при этом видно (рис. 3, *b*), что энергии рассеянных лазерных импульсов  $E_s$ , регистрируемых фотоприемником 18, существенно зависят от поляризации падающего излучения. При одинаковом значении  $P_{in}$  уровень  $E_s$ , полученный при  $\Phi = 0$  (кривая 1), существенно превышает этот показатель при  $\Phi = 90^\circ$  (кривая 2). Наблюдаемые различия связаны с тем, что вдоль направления вектора колебания электрического поля падающего излучения рассеяние света подавляется. Таким образом, при  $\Phi = 0$  нелинейное рассеяние преимущественно происходит в направлении оси  $X$ , а при  $\Phi = 90^\circ$  — в направлении оси  $Y$ . Кривая 3 на рис. 3, *b* иллюстрирует зависимость отношения  $\xi = E_s(\Phi = 0)/E_s(\Phi = 90^\circ)$  от плотности энергии падающего излучения  $P_{in}$ , имеющую максимум при  $P_{in} = 0.6 \text{ J/cm}^2$ . Видно, что зависимость  $\xi(P_{in})$  носит немонотонный характер. Дополнительные эксперименты показали, что такая немонотонная зависимость величины  $\xi$  от  $P_{in}$  характерна для исследуемых суспензий ДНА с концентрацией наночастиц в диапазоне 0.01–1 mass %. Одним из объяснений этого феномена может быть лазерная модификация кластеров ДНА, приводящая к немонотонному изменению размеров рассеивающих центров при увеличении  $P_{in}$ . Так, нарастающий участок зависимости  $\xi(P_{in})$  может соответствовать распаду более крупных кластеров ДНА на мелкие фрагменты, приводящему к увеличению рассеяния под углом  $90^\circ$  преимущественно в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации падающего излучения лазера. Спадающий участок зависимости



**Рис. 3.** *a* — зависимости плотности энергии на выходе  $P_{out}$  оптической кюветы от падающей плотности энергии  $P_{in}$  при вертикальной (темные точки, штриховая линия — аппроксимация) и горизонтальной (светлые квадратики, сплошная линия — аппроксимация) поляризациях, а также соответствующие коэффициенты нелинейного пропускания  $T$  от  $P_{in}$  (вставка); *b* — зависимости энергии лазерных импульсов  $E_s$ , рассеянных под прямым углом, при вертикальной (темные точки, кривая 1) и горизонтальной (светлые квадратики, кривая 2) поляризациях, а также их отношение  $\xi$  (кривая 3) от  $P_{in}$ .



$\xi(P_{in})$  при  $P_{in} > 0.6 \text{ J/cm}^2$  можно объяснить образованием лазерно-индуцированных рассеивающих центров и увеличением их размеров, приводящим к более эффективному рассеянию излучения под углом  $90^\circ$  в плоскости, параллельной вектору электрического поля падающего излучения. Следует отметить, что возможность лазерной модификации кластеров ДНА продемонстрирована в работе [19].

Таким образом, в работе показано, что в суспензиях ДНА со средним размером кластеров наночастиц 50 nm в режиме ООМ лазерных импульсов наносекундной длительности на длине волны 532 nm характеристика поляризации лазерного излучения не оказывает влияния на коэффициент нелинейного пропускания. Однако нелинейное рассеяние света в плоскости, перпендикулярной падающему пучку лазера, существенно зависит от поляризации. Энергия лазерных импульсов, рассеянных под углом  $90^\circ$  в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации, складывается из двух составляющих. Первая из них не зависит от поляризации, вторая — меняется от угла поляризации по закону квадрата косинуса. При этом отношение энергий лазерных импульсов, рассеянных при вертикальной и горизонтальной поляризациях, сначала при увеличении плотности мощности лазера возрастает, а затем, при дальнейшем увеличении плотности мощности, спадает. Полученные результаты свидетельствуют об изменении размеров рассеивающих центров в процессе лазерного воздействия на суспензию ДНА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-96016 р\_урал\_a), президиума УрО РАН (проект № 12-С-1-1003) и Финской академии наук (грант N 278252).

## Список литературы

- [1] *Lim G.K., Chen Z.L., Clark J. et al. // Nature Photonics. 2010. V. 5. P. 554–560.*
- [2] *Zhao B., Cao B., Zhou W. et al. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 12 517–12 533.*
- [3] *Mansour K., Soileau M.J., Van Stryland E.W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. P. 1100–1109.*
- [4] *Vivien L., Lançon P., Riehl D., Hache F., Anglaret E. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1789–1797.*
- [5] *Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 8. С. 23–32.*
- [6] *Josset S., Muller O., Schmidlin L. et al. // Diamond & Related Materials. 2013. V. 32. P. 66–71.*

- [7] *Izard N., Billaud P., Riehl D., Anglaret E.* // Opt. Lett. 2005. V. 30. N 12. P. 1509–1511.
- [8] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 510–514.
- [9] *Wang J., Früchtl D., Suan Z.* et al. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 6148–6156.
- [10] *Vivien L., Riehl D., Lançon P.* et al. // Opt. Lett. 2001. V. 26. P. 223–225.
- [11] *Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 5. С. 1–10.
- [12] *Vanyukov V.V., Mogileva T.N., Mikheev G.M.* et al. // Applied Optics. 2013. V. 52. P. 4123–4130.
- [13] *Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y.* // Nature nanotechnology. 2012. V. 7. P. 11–23.
- [14] *Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya.* // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3. P. 68–74.
- [15] *Бондарь В.С., Пузырь А.П.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 698–701.
- [16] *Ferdinandus M.R., Reichert M., Ensley T.R.* et al. // Optical Materials Express. 2012. V. 2. P. 1776–1790.
- [17] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В.* и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. С. 45–50.
- [18] *Bohren C.F., Huffman D.* Absorption and scattering of light by small particles. Wiley, N.Y., 1983.
- [19] *Михеев Г.М., Михеев К.Г., Могилева Т.Н.* и др. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 1. С. 1–3.