

03;07

Формы световых импульсов при нелинейном рассеянии лазерного излучения в водной суспензии углеродных нанотрубок

© Г.М. Михеев, Т.Н. Могилева, А.В. Окотруб, В.В. Ванюков

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск
E-mail: mikheev@udman.ru

В окончательной редакции 20 октября 2009 г.

Используя модернизированную схему z -сканирования, исследованы параметры рассеянных под прямым углом световых импульсов при оптическом ограничении наносекундных лазерных импульсов на длине волны 1064 nm в водной суспензии очищенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом электродугового испарения графита. Показано, что амплитуда, форма, длительность, а также временное положение пика рассеянных световых импульсов существенно зависят от плотности мощности лазерного излучения. Полученные результаты находятся в согласии с механизмом термоиндуцированного нелинейного рассеяния, возникающего при оптическом ограничении лазерных импульсов в исследуемой суспензии.

Хорошо известно, что суспензии различных наноуглеродных материалов обладают свойством оптического ограничения (ОО) [1–7] (см. также обзор [8]), которое может быть использовано для создания приборов и устройств для защиты светочувствительных объектов от воздействия мощных световых потоков. Обычно для исследования ОО

используется так называемая техника z -сканирования, при которой измеряется коэффициент пропускания кюветы с исследуемой суспензией в зависимости от ее положения относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка [9,10]. При этом коэффициент пропускания кюветы может зависеть от нелинейного поглощения, нелинейной рефракции и нелинейного рассеяния. Проявление нелинейной рефракции можно обнаружить при z -сканировании с применением диафрагмы, расположенной перед измерительным датчиком, регистрирующим проходящее через исследуемый образец излучение лазера [9]. Специальные эксперименты по рассеянию пробного излучения показали, что механизмом, ответственным за ОО в суспензиях углеродных нанотрубок (УНТ), является нелинейное рассеяние на паровых пузырьках, возникающих при передаче углеродным материалом своей поглощенной энергии жидкости, а также при сублимации наночастиц углерода [4]. Однако, несмотря на достаточно большое количество работ, опубликованных по ОО в различных суспензиях и материалах, в литературе не описаны эксперименты, посвященные исследованию амплитудных и временных характеристик импульсного излучения, возникающего в процессе нелинейного рассеяния при ОО, что является целью данной работы.

В данной работе ОО исследовалось в водной суспензии многостенных УНТ. УНТ были синтезированы методом электродугового испарения графита [11,12]. Для придания нанотрубкам способности образовывать устойчивые суспензии в воде и для очистки нанотрубок от наночастиц стеклоуглерода образец был подвергнут химической обработке по методике, описанной ранее [13]. В результате окисления многослойных УНТ в растворе перманганата калия в серной кислоте на поверхности наночастиц сформировались кислородсодержащие группы, которые обеспечивают образование коллоидного раствора УНТ в воде [14]. Полученные водные суспензии УНТ являются стабильными в течение весьма продолжительного времени (более 1 года). Исследование строения наночастиц коллоидного раствора с помощью просвечивающей электронной микроскопии подтверждает отсутствие в образце аморфного углерода и частиц стеклоуглерода. В то же время в образце практически не остается длинных УНТ. Большинство частиц имеет диаметр 15–20 nm и длину ~ 200 nm.

Эксперименты проводились на автоматизированной лазерной установке ($\lambda = 1064$ nm), работающей с частотой повторения 1 Hz [15] с длительностью импульсов 18 ns. Исходный коэффициент оптического

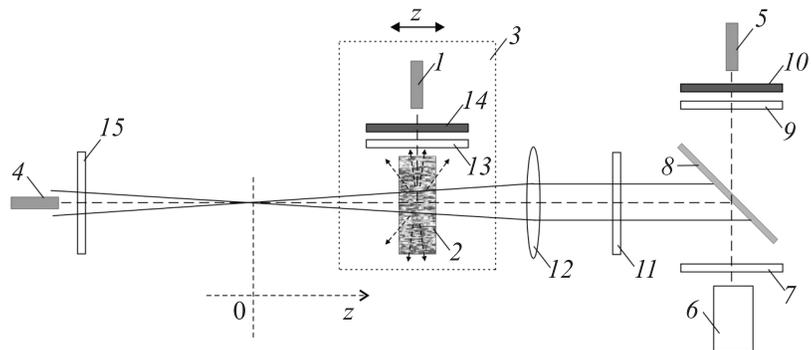


Рис. 1. Модернизированная схема эксперимента по z -сканированию: 1, 4, 5 — места расположения датчиков света; 2 — кювета с исследуемой суспензией; 3 — координатный стол; 6 — источник лазерного излучения; 7, 13 — оптические фильтры ИКС-6; 8 — делительное зеркало; 9, 11, 15 — нейтральные фильтры; 10, 14 — матовые стекла; 12 — фокусирующая линза.

пропускания исследуемой суспензии, находящейся в стеклянной кювете толщиной 1 mm, составлял 45% на длине волны 1064 nm. Для исследования ОО использовалась схема z -сканирования, представленная на рис. 1. Она принципиально отличается от известных схем тем, что в ней светочувствительный регистрирующий датчик 1 (первый датчик) и кювета с исследуемой суспензией 2 размещаются непосредственно на координатном столике 3 так, что в ходе сканирования приемная часть поверхности датчика постоянно находится напротив боковой стороны кюветы. Это позволяло исследовать амплитудные и временные характеристики рассеянного под прямым углом излучения лазера в ходе перемещения кюветы вдоль оптической оси z , за начало которой была принята перетяжка сфокусированного лазерного пучка. Фокусное расстояние собирающей линзы составляло 100 mm. Для регистрации формы падающих и проходящих через исследуемую суспензию лазерных импульсов использовался второй датчик, который размещался на оптической оси в положении 4 или 5, как показано на рис. 1. В качестве датчиков использовались торцы световодов с диаметром сердцевины 200 μm , вторые концы которых подводились на вход быстродействующего фотоприемника SIR5-FC (THORLABS) с временем

нарастания менее 70 ps. Регистрация фотоэлектрических импульсов осуществлялась с помощью цифрового осциллографа Tektronix 7704B с полосой пропускания 7 GHz и с входным сопротивлением 50 Ω . Таким образом, после каждой вспышки лазера на экране осциллографа последовательно появлялись два электрических импульса, второй из которых возникал с заранее заданной задержкой. Это позволяло исследовать временные параметры падающих импульсов, рассеянного под прямым углом излучения, а также проходящей накачки. Необходимо добавить, что прохождение излучения через специально выбранные световоды не искажало форму исследуемых импульсов в наносекундном интервале длительностей, в чем можно было убедиться экспериментально. Применение цифрового осциллографа позволяло регистрировать одиночные, а также усредненные по заданному числу вспышек лазера импульсы света. В режиме усреднения, благодаря стабильной системе запуска осциллографа лавинным фотодиодом, регистрирующим утечки света из резонатора лазера, формы импульсов можно было исследовать с применением одного лишь датчика, представляющего собой короткий световод длиной 0.6 m, последовательно располагаемого в положениях 1, 4 и 5.

В предварительных экспериментах нами было показано, что для нашей геометрии эксперимента при z -сканировании кюветы с исследуемой суспензией ОО (т.е. провальное уменьшение проходящей через кювету энергии лазерного импульса ϵ_{out} в области $z = 0$) наблюдается при импульсных энергиях падающего лазерного излучения $\epsilon_{in} > 30 \mu\text{J}$. На рис. 2, *a, b* представлены экспериментально полученные формы импульсов излучения для падающего P_{in} , прошедшего через исследуемую суспензию P_{out} , а также рассеянного излучения под прямым углом S_{90} для различных значений z при $\epsilon_{in} = 1.5 \text{ mJ}$. Хорошо видно (рис. 2, *a*), что уменьшение энергии ϵ_{out} при уменьшении z (значит, при увеличении плотности энергии в импульсе J_{in}) объясняется уменьшением временной доли лазерного импульса, проходящей через кювету. Чем меньше z , тем меньшая временная доля падающего импульса проходит через исследуемую суспензию. Очевидно, что вся оставшаяся часть импульса либо поглощается, либо рассеивается суспензией. С другой стороны, сравнение формы импульсов P_{out} и S_{90} , представленных на рис. 2, *a* и *b* соответственно, а также характер зависимости амплитуды A импульсов, рассеянных под прямым углом, от z (рис. 3, зависимость 1) показывают, что ОО главным образом обусловлено нелинейным рас-

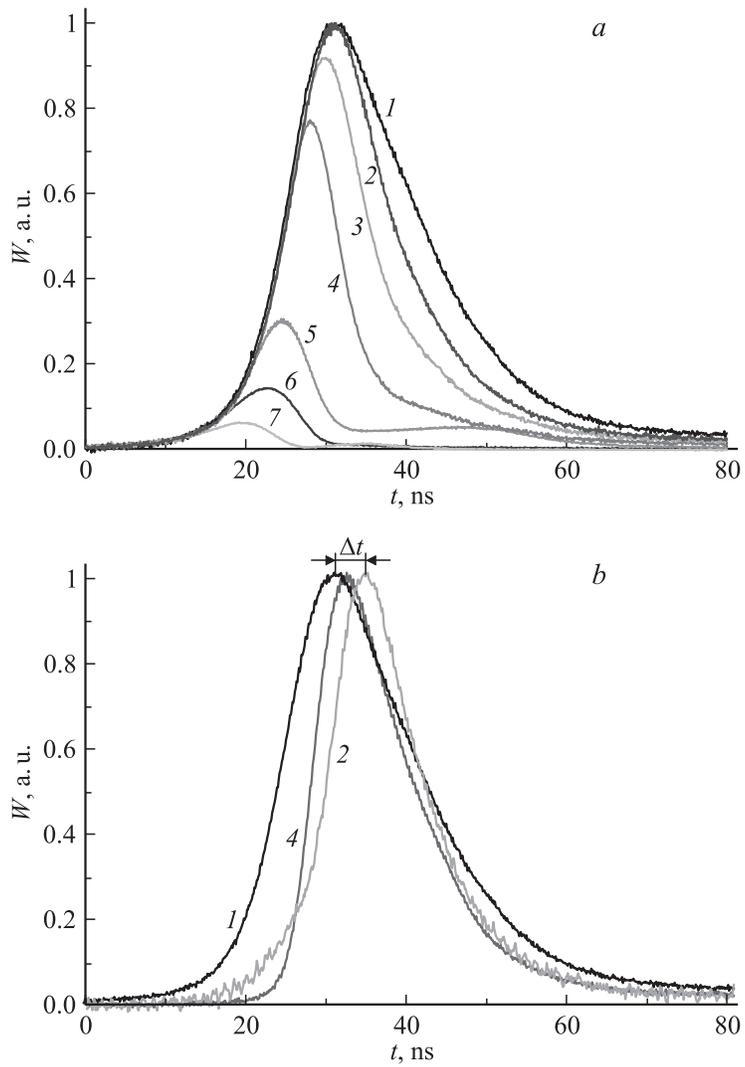


Рис. 2. Формы импульсов света (зависимости мгновенной мощности излучения W от времени t) на входе (1) (a,b) и на выходе оптической кюветы с исследуемой суспензией (a), а также рассеянных под прямым углом (b) при $z = 32$ mm (2), 24 (3), 17 (4), 7 (5), 4 mm (6), 0 (7).

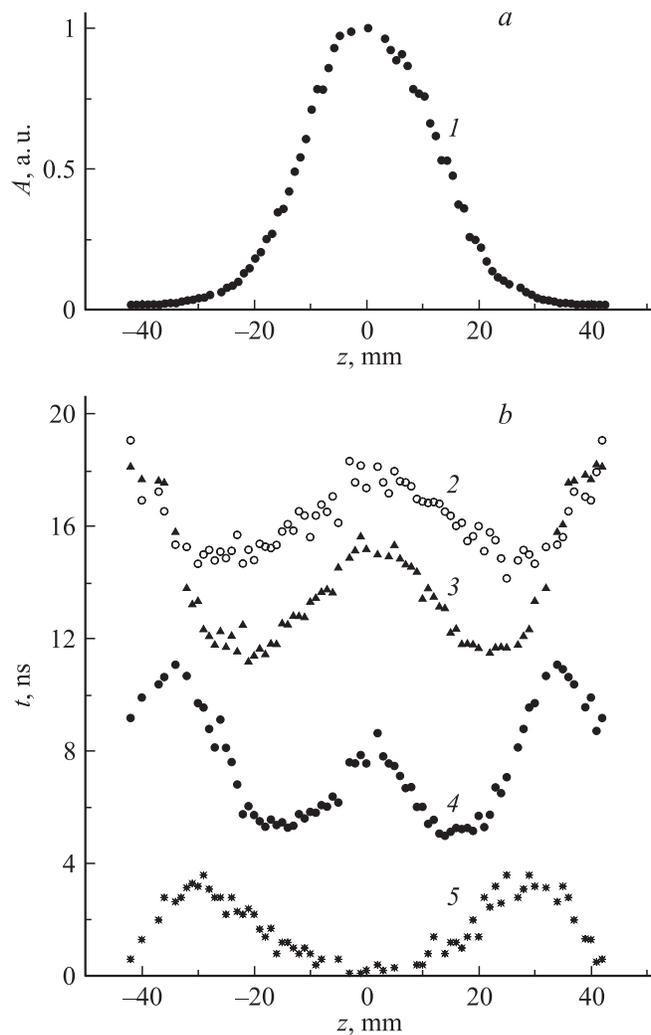


Рис. 3. Экспериментальные зависимости амплитуды A (1), времени спада τ_{fall} (2), длительности τ_{hw} (3) и времени нарастания τ_{rise} (4) рассеянных под прямым углом световых импульсов при оптическом ограничении в водной суспензии углеродных нанотрубок, а также их временная задержка Δt (5) относительно пика падающих лазерных импульсов от координаты z .

сеянием. Примечательно, что когда кювета с исследуемой суспензией находится вдали от перетяжки пучка лазера, например при $z = 32$ mm, то пик светового импульса S_{90} , имеющего длительность 13 ns, отстает по времени от пика импульса P_{in} на $\Delta t = 3.2$ ns (рис. 2, *b*, кривая 2). При длительности импульса лазерного излучения по полувысоте 18 ns (рис. 2, *b*, кривая 1) такая временная задержка является существенной. Таким образом, импульсное рассеянное излучение, возникающее при ОО в исследуемой суспензии, в общем случае имеет более короткую длительность, а его пиковое значение отстает по времени от пика импульса падающего излучения.

На рис. 3 показаны зависимость амплитуды (A), времени нарастания (τ_{rise}) и спада (τ_{fall}), длительности импульса (τ_{hw}) излучения, рассеянного под прямым углом, а также времени задержки Δt от координаты z при фиксированной падающей импульсной энергии лазера $\epsilon_{in} = 1.5$ mJ. Видно, что при $z = 0$, т.е. когда исследуемая кювета находится в перетяжке пучка, где плотность энергии в импульсе J_{in} максимальна, A достигает своего максимального значения (рис. 3, зависимость 1), а вдали от перетяжки амплитуда рассеянного под прямым углом излучения резко уменьшается. Все это находится в согласии с данными многочисленных экспериментов по исследованию коэффициента пропускания суспензий наночастиц от z при ОО, проведенных нами и другими исследователями (см., например, [3,4]). Действительно, в соответствии с этими данными, если исследуемая суспензия обладает свойством ОО, то коэффициент ее пропускания при z , стремящемся к нулю, резко уменьшается. Следовательно, такое резкое уменьшение коэффициента пропускания можно объяснить существенным возрастанием коэффициента преобразования мощности падающего лазерного излучения в мощность рассеянной компоненты под разными углами, в том числе и под прямым углом, что хорошо демонстрирует экспериментальная зависимость 1, представленная на рис. 3.

Рис. 3 также демонстрирует, что длительность τ_{hw} , время нарастания τ_{rise} и спада τ_{fall} рассеянного под прямым углом излучения существенно зависят от z . При $z = 0$ все эти зависимости имеют локальный максимум. С увеличением абсолютного значения z , т.е. с уменьшением J_{in} , величина τ_{hw} постепенно уменьшается и при $z_{opt} \sim \pm 23$ mm приобретает минимальное значение. Однако в соответствии с зависимостью 1, представленной на рис. 3, при этих значениях $z = \pm z_{opt}$ амплитуда импульса S_{90} примерно в 10 раз меньше амплитуды того же импульса,

зарегистрированной при $z = 0$. С дальнейшим увеличением z по модулю величина τ_{hw} резко возрастает до длительности исходного лазерного импульса. Характер зависимостей τ_{rise} и τ_{fall} аналогичен, однако минимумы у этих зависимостей наблюдаются при других значениях z .

Не менее интересным является характер влияния z на Δt (рис. 3). В окрестности точки $z = 0$ временная задержка Δt между пиками падающего лазерного и рассеянного под прямым углом излучения отсутствует. С увеличением абсолютного значения z величина Δt начинает постепенно возрастать. В соответствии с рис. 3 увеличение Δt сопровождается соответствующим уменьшением амплитуды и длительности рассеянного под прямым углом излучения. При некотором значении $|z| \sim z_{cr}$ (где $z_{cr} > z_{opt}$) задержка Δt достигает своего максимума, а далее плавно уменьшается до нуля. При этом амплитуда A становится весьма малой. Очевидно, что при больших значениях $|z|$, когда J_{in} незначительна и ОО отсутствует, форма импульса рассеянного под прямым углом излучения определяется рэлеевским рассеянием и поэтому просто совпадает с формой падающего импульса лазера. Следовательно, при больших z величина Δt должна стремиться к нулю, а параметры τ_{rise} , τ_{fall} и τ_{hw} рассеянного импульса должны совпадать с соответствующими значениями (9, 20, 18 ns) падающего лазерного импульса, что и происходит в эксперименте.

Наблюдаемые в эксперименте зависимости τ_{hw} и Δt от z (т.е. от J_{in}) могут быть объяснены термоиндуцированным нелинейным рассеянием света. Действительно, в области перетяжки пучка, т.е. при больших значениях J_{in} , нагрев и последующая сублимация наночастиц (во временном масштабе длительности наносекундного лазерного импульса) происходят практически мгновенно, что приводит к такому же мгновенному возникновению импульса нелинейного рассеяния. В результате временная задержка между пиками падающего и рассеянного импульсов отсутствует, а значение τ_{hw} близко к длительности импульса лазера. При меньших значениях J_{in} требуется некоторое время для нагрева наночастиц до температуры испарения и парообразования. Очевидно, что это приводит к возникновению временной задержки пика импульса S_{90} относительно пика импульса P_{in} , а также к уменьшению длительности τ_{hw} , что и наблюдается в экспериментах. Необходимо отметить, что в пользу механизма термоиндуцированного нелинейного рассеяния также свидетельствует интенсивное образование газовых пузырей в области взаимодействия лазерного излучения с

исследуемой суспензией, наблюдаемое в наших экспериментах невооруженным глазом, что находится в согласии с результатами [4].

Таким образом, в данной работе с применением модернизированной схемы z -сканирования показано, что ОО в водной суспензии УНТ обусловлено нелинейным рассеянием. Параметры рассеянного под прямым углом импульса света (амплитуда, длительность импульсов, времена нарастания и спада, а также временное положение пика) сложным образом зависят от плотности мощности, что обусловлено переходом рэлеевского рассеяния при малых плотностях к нелинейному рассеянию при больших плотностях энергии импульса падающего лазерного излучения.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта УрО РАН и СО РАН № 102 „Исследование оптоэлектрических и нелинейно-оптических свойств углеродных наноструктур и их суспензий“.

Список литературы

- [1] *Mansour K., Soileau M.J., Van Stryland E.W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. N 7. P. 1100–1109.
- [2] *Sun X., Yu R.Q., Xu G.Q., Hor T.S.A., Ji W.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. N 25. P. 3632–3634.
- [3] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 510–514.
- [4] *Vivien L., Lançon P., Riehl D., Hache F., Anglaret E.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 1789–1797.
- [5] *Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 16. С. 10–17.
- [6] *Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н. и др.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 6. С. 41–48.
- [7] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л. и др.* // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 4. С. 342–346.
- [8] *Chin K.C., Gohel A., Elim H.I. et al.* // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 2758–2766.
- [9] *Shiek-Bahae M., Said A.A., Hagan D.J. et al.* // Optical Engineering. 1991. V. 30. N 8. P. 1228–1235.
- [10] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т.* // Квантовая электроника. 2002. Т. 30. № 12. С. 1087–1090.
- [11] *Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 1995. Т. 1. С. 193–196.

- [12] *Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Romanenko A.I. et al. // Appl. Phys. A. 2001. V. 71. P. 481–486.*
- [13] *Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Алексакин В.М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 2007. Сер. А. Т. 49. № 6. С. 1049–1055.*
- [14] *Vahr J.L., Tour J.M. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1952–1958.*
- [15] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г. // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107.*