

07

Влияние размерного фактора наноалмазов в суспензиях на оптическое ограничение мощности и нелинейное рассеяние лазерного излучения

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

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

Поступило в Редакцию 17 октября 2012 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований оптического ограничения мощности (ОМ) и нелинейного рассеяния света (НРС) на длине волны 532 nm в суспензиях модифицированных наноалмазов (МНА) детонационного синтеза, отличающихся гранулометрическим составом. Обнаружено, что при одинаковой концентрации наночастиц ОМ и НРС более эффективны в суспензиях, имеющих большой размер МНА. Продемонстрировано, что суспензии МНА способны стабильно работать в качестве ОМ в течение продолжительного времени в поле лазерных импульсов с плотностью мощности 0.2 GW/cm^2 , следующих с частотой повторения 1 Hz.

Одной из интересных особенностей взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом является оптическое ограничение мощности (ОМ) [1], представляющее интерес для создания устройств с целью защиты светочувствительных объектов от воздействия мощного лазерного излучения, а также для управления формой и длительностью

лазерных импульсов. Оптические ограничители мощности на основе наноуглеродных материалов, таких как сажа, графит, углеродные нанотрубки (УНТ), углерод с луковичной структурой (УЛС) и МНА могут работать в широкой спектральной области.

Опубликовано большое количество работ по исследованию ООМ в суспензиях сажи и УНТ (см., например, [2–6]). Как правило, суспензии сажи и однослойных УНТ, приготовленные простым ультразвуковым диспергированием, стабильны во времени лишь в течение нескольких часов [2]. Получение стабильных (в течение многих месяцев) суспензий многослойных УНТ, например, в воде требует сложной химической обработки [6]. Между тем, насколько нам известно, имеется всего лишь несколько работ, посвященных исследованию ООМ в суспензиях УЛС и МНА [7–9]. Водные суспензии УЛС не стабильны во времени, а стабильные во времени суспензии УЛС в диметилформамиде при больших интенсивностях падающего излучения на длине волны 1064 nm необратимо просветляются с образованием новой субстанции, обладающей большим абсолютным значением диаманитной восприимчивости [10]. Наши недавние исследования также показали, что стабильные во времени водные суспензии многослойных УНТ не устойчивы к многократному воздействию лазерных импульсов большой интенсивности. Между тем водные суспензии МНА [11], обладающие свойством ООМ, не только стабильны во времени, но и устойчивы к многократному воздействию лазерных импульсов с высокой плотностью мощности на длине волны 1064 nm [9]. Целью данной работы является исследование влияния размерного фактора взвешенных в воде частиц МНА на ООМ и НРС и устойчивости суспензий к многократному воздействию лазерных импульсов с высокой плотностью мощности на длине волны 532 nm.

Сырьем для получения МНА являлся коммерческий порошок наноалмазов детонационного синтеза, производимого ООО „Реал-Держинск“ (Россия). Модификацию проводили добавлением раствора NaCl к порошку наноалмаза, предварительно суспендированного в деионизованной воде с помощью ультразвука [12]. Модификация приводила к снижению поверхностных примесей, увеличивала коллоидную устойчивость наночастиц и позволяла применить дифференциальное центрифугирование. Конечным продуктом модифицирования и фракционирования наноалмазов являлись порошки МНА, получаемые высушиванием супернатантов после дифференциального центрифугирования. Приготовление водных суспензий заданной концентрации осуществлялось

простым добавлением к навеске порошка МНА необходимого объема деионизованной воды. Для проведения исследований были получены образцы № 1, 2, 3, имеющие средний размер МНА 320, 110 и 50 nm соответственно. Эти измерения были сделаны методом динамического рассеяния света.

Образцы водных суспензий МНА при хранении показали высокую коллоидную стабильность во времени, зависящую от размера частиц. Например, 3 wt.%-суспензия со средним размером частиц 50 nm не образует осадка в течение трех лет после ее приготовления. Абсолютные значения дзета-потенциала (показателя коллоидной стабильности) всех трех фракций суспензий МНА выше 30 mV. Это свидетельствует о высокой силе электростатического отталкивания между частицами, препятствующей их агрегации [13].

Непосредственно перед проведением эксперимента по регистрации ООМ и НРС аликвота концентрированной суспензии разводилась до концентрации 0.03 wt.% дистиллированной водой. В экспериментах использовали суспензии, имеющие средние размеры кластеров наночастиц 50 nm (*S*), 110 nm (*M*) и 320 nm (*L*) и оптические кюветы с рабочей толщиной 1.06 mm. Линейный коэффициент пропускания суспензий *S*, *M*, *L* на длине волны 532 nm соответственно составлял 0.87, 0.73, 0.54. Оптические плотности полученных суспензий относительно дистиллированной воды в зависимости от длины волны в диапазоне 250–850 nm показаны на рис. 1. Полученные зависимости подобны и характеризуются возрастанием оптической плотности при уменьшении длины волны света.

Эксперименты проводились на длине волны лазера 532 nm. Длительность лазерных импульсов составляла $\tau = 17$ ns. Для фокусировки пучка использовалась линза с фокусным расстоянием 100 mm. Диаметр перетяжки лазерного пучка составлял около 0.07 mm. Энергии лазерных импульсов, падающих на кювету ε_{in} и проходящих через нее ε_{out} , измерялись с помощью калиброванных фотоприемников, подключенных к автоматизированной многоканальной системе регистрации, работающей совместно с персональным компьютером. Для исследования взаимосвязи ООМ с НРС использовался дополнительный фотоприемник, регистрирующий энергию лазерных импульсов ε_d , рассеянных под прямым углом к оптической оси падающего пучка лазера в соответствии со схемой эксперимента, представленной в [6]. Все эксперименты были проведены для лазерного излучения, поляризованного в вертикальной плоскости.

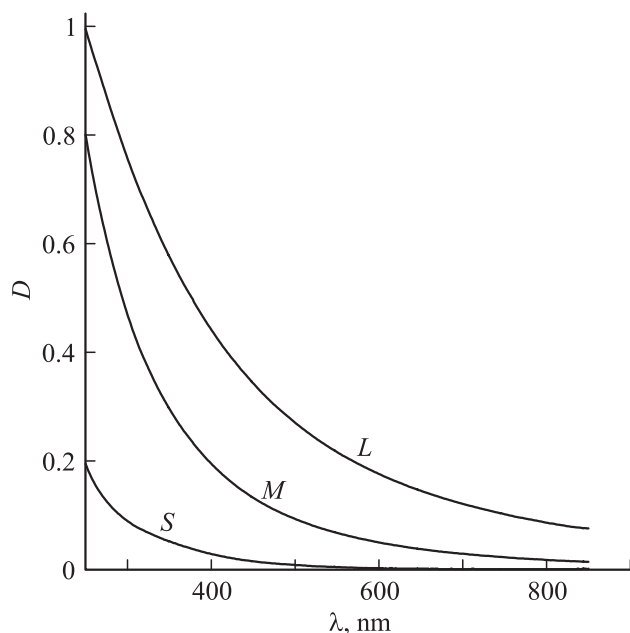


Рис. 1. Оптическая плотность водных суспензий МНА со средним значением наночастиц 50 nm (*S*), 110 nm (*M*) и 320 nm (*L*) от длины волны света относительно дистиллированной воды в кварцевой кювете толщиной 1.01 mm.

В экспериментах записывались и сохранялись значения ε_{in} , ε_{out} и ε_d в широком диапазоне изменения энергии падающих лазерных импульсов ε_{in} . На рис. 2, *a* представлены полученные выходные-входные зависимости плотностей энергий $P_{out}(P_{in})$ для кюветы, заполненной дистиллированной водой (кривая *DW*) и исследуемыми суспензиями *S*, *M*, *L*. Видно, что зависимость $P_{out}(P_{in})$, соответствующая дистиллированной воде, описывается прямой, проходящей через начало координат с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным 0.9. Зависимости $P_{out}(P_{in})$, полученные для суспензий МНА (кривые *S*, *M*, *L*), наглядно демонстрируют проявление эффекта ООМ. При малых значениях P_{in} увеличение светового потока на входе кюветы с указанными суспензиями приводит к соответствующему возрастанию P_{out} с коэффициентами пропорциональности P_{out}/P_{in} , равными линейным коэффициентам пропускания

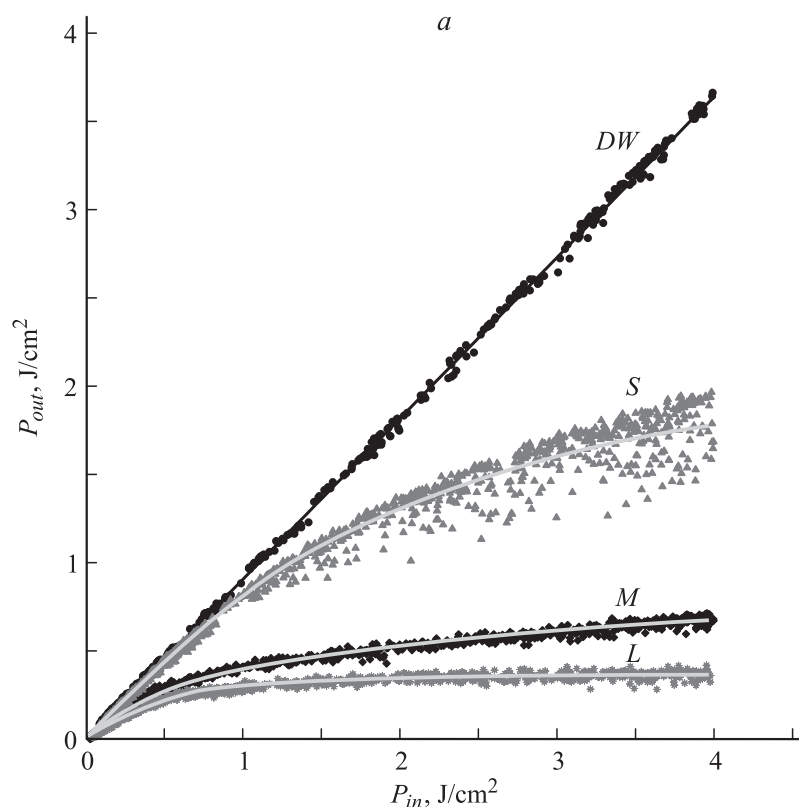


Рис. 2. Зависимости проходящей плотности энергии P_{out} (a) и энергии рассеянных импульсов ϵ_d (b) от плотности энергии P_{in} падающих импульсов лазера для суспензий S , M , L и дистиллированной воды DW , а также зависимости ϵ_d/P_{in} от P_{in} для суспензий L и M , построенные в логарифмическом масштабе по оси абсцисс (вставка).

$T_0^S = 0.87$, $T_0^M = 0.73$, $T_0^L = 0.54$ суспензий S , M , L соответственно. Однако при дальнейшем увеличении P_{in} пропорциональное нарастание выходного сигнала прекращается и P_{out} стабилизируется на некотором уровне P_{out}^{lim} , слабо зависящем от P_{in} . Как видно из кривых S , M , L , значение P_{out}^{lim} определяется характерным размером МНА, причем чем больше характерный размер наночастиц суспензии, тем ниже уровень

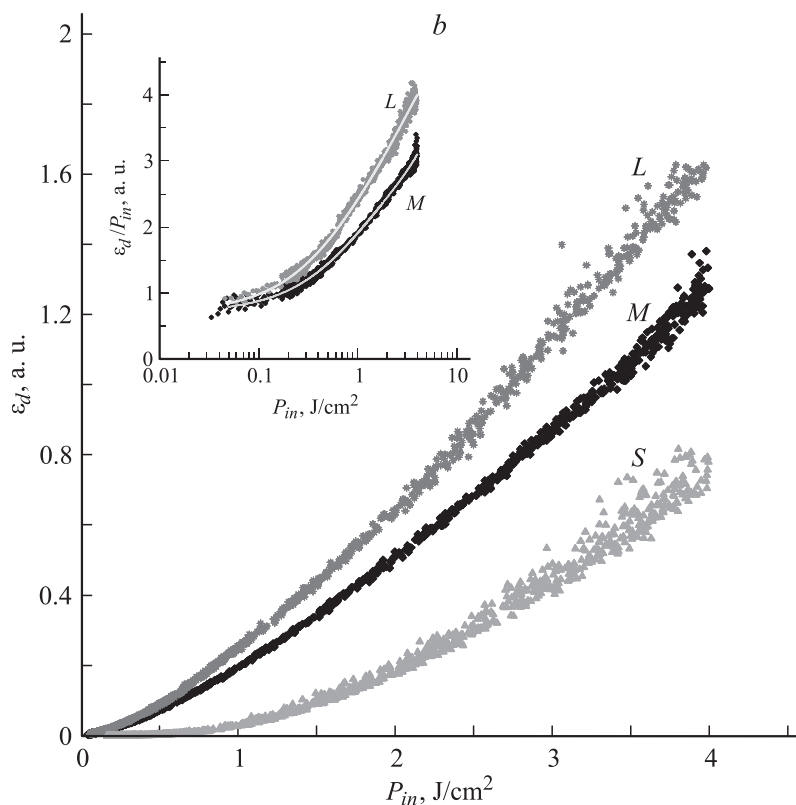


Рис. 2 (продолжение).

P_{out}^{lim} . Примечательно и то, что зависимости ε_d от P_{in} , полученные для суспензий с различным характерным размером МНА, отличаются противоположной закономерностью. Для любого фиксированного значения P_{in} чем больше характерный размер МНА, тем больше уровень излучения, рассеянного под прямым углом (рис. 2, *b*).

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 2, *a*, позволяют получать зависимости коэффициентов пропускания T исследуемых суспензий от плотности энергии падающего излучения P_{in} . Эти зависимости, нормированные на соответствующие линейные коэффициенты пропускания, позволяют определять пороговые значения $P_{in} = P_{thr}$,

при которых линейные коэффициенты пропускания уменьшаются в два раза. Найденные значения порогов ООМ P_{thr}^S , P_{thr}^M и P_{thr}^L для образцов суспензий S , M , L соответственно составили 4.5, 1.2, 1.1 J/cm².

Нелинейный характер рассеянного излучения хорошо проявляется в зависимостях $\eta = \varepsilon_d/P_{in}$ от P_{in} (вставка к рис. 2, *b*). Они получены из экспериментальных результатов, приведенных на рис. 2, *b*, и построены в логарифмической шкале по оси абсцисс. Видно, что при $P_{in} \rightarrow 0$ отношение ε_d/P_{in} стремится к постоянной величине η_0 , зависящей от исследуемой суспензии. Чем больше характерный размер МНА, тем больше η_0 . Иными словами, это означает, что сечение линейного рассеяния возрастает при увеличении размеров частиц суспензии. Зависимости η от P_{in} для суспензий M и L хорошо аппроксимируются функцией, включающей сумму двух экспоненциальных членов:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 [1 - \exp(-\eta_2 P_{in})] + \eta_3 [1 - \exp(-\eta_4 P_{in})],$$

где η_0 , η_1 , η_2 , η_3 , η_4 — некоторые коэффициенты, имеющие размерность и зависящие от среднего размера наночастиц, составляющих суспензию. Полученная формула свидетельствует о сложном механизме нелинейного рассеяния в суспензиях МНА.

В поле мощного лазерного излучения возможно выпадение частиц в осадок или же уменьшение размеров УНТ [5], а также протекание химических реакций между нанокремнеземными частицами суспензии и молекулами жидкости [8,10]. Для обнаружения подобных явлений в суспензиях МНА кювета с исследуемыми образцами S , M , L располагалась в перетяжке пучка и последовательно подвергалась воздействию 8000 лазерных импульсов, следующих с частотой 1 Hz. Энергия лазерных импульсов в течение эксперимента составляла $(134 \pm 20) \mu\text{J}$. При этих условиях все три исследуемые суспензии работали в режиме ООМ. В ходе каждого эксперимента лазерные импульсы падали на одну и ту же область кюветы. Суспензия в кювете не перемешивалась. Длительность лазерного облучения по времени составляла более 133 min.

В экспериментах для каждой вспышки лазера определялись $T = \varepsilon_{out}/\varepsilon_{in}$ и $\varepsilon_d/\varepsilon_{in}$. На рис. 3 представлены зависимости T и $\varepsilon_d/\varepsilon_{in}$ от числа вспышек N лазера, полученные в результате усреднения измеряемых величин по 50 вспышкам лазера. Из рис. 3 видно, что коэффициент нелинейного пропускания суспензии L после воздействия 8000 вспышек лазера в пределах ошибок эксперимента остается неизменным. Эти же коэффициенты для суспензий S и M после лазерной

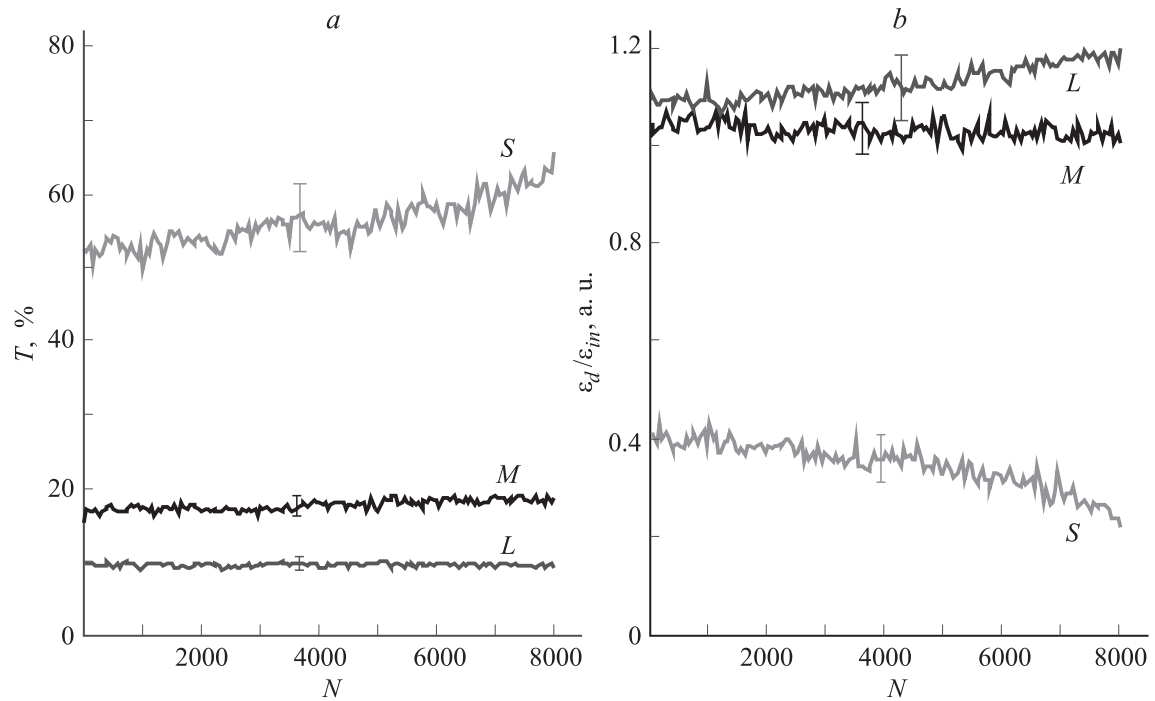


Рис. 3. Зависимости коэффициента нелинейного пропускания T (a) и энергии рассеянных импульсов, нормированных на энергию падающих лазерных импульсов ϵ_d/ϵ_{in} (b) от числа вспышек лазера N для суспензий модифицированных наноалмазов S , M , L . Вертикальные ограничительные отрезки показывают стандартные отклонения экспериментальных данных от средних значений.

обработки возрастают от своих первоначальных значений на 20 и 8% соответственно. Примечательно, что заметное возрастание нелинейного коэффициента пропускания суспензии S сопровождается соответствующим уменьшением энергии лазерных импульсов, рассеивающихся под прямым углом (рис. 3, b , кривая S).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что действие лазерного излучения на суспензии МНА S и M сопровождается уменьшением размеров агрегатов частиц. Уменьшение размеров агрегатов наноалмазов в суспензиях под действием лазерного излучения может протекать за счет химической реакции между водой и не алмазными формами углерода, соединяющими первичные частицы наноалмаза ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) [14]. В поле лазерного воздействия также возможна реакция химического взаимодействия углерода с кислородом, адсорбированным на поверхности наноалмазных частиц [15] или растворенным в воде.

Таким образом, сигнал нелинейного рассеяния, возникающий при оптическом ограничении мощности в водных суспензиях МНА, зависит от плотности энергии по биэкспоненциальному закону. При увеличении среднего размера наночастиц пороговая мощность ООМ в суспензиях МНА уменьшается, а интенсивность нелинейного рассеяния возрастает. Суспензии МНА со средним размером 320 nm способны выдерживать периодическое воздействие лазерных импульсов с плотностью мощности 0.2 GW/cm^2 в течение продолжительного времени без изменения своих нелинейно-оптических свойств. Проведенные исследования показывают, что водные суспензии МНА являются перспективным материалом для ограничения лазерных пучков с большой плотностью мощности.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-С-1-1003.

Список литературы

- [1] *Tutt L.W., Bogges T.F.* // Quant. Electron. 1993. V. 17. P. 299–338.
- [2] *Sun X., Xiong Y., Chen P., Lin J.* et al. // Applied Optics. 2000. V. 39. P. 1998–2001.
- [3] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 510–514.
- [4] *Jin Z., Huang L., Goh S.H.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 352. P. 328–333.

- [5] *Wang J., Blau W.J.* // Appl. Phys. B. 2008. V. 91. P. 521–524.
- [6] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окопуб А.В.* и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. С. 45–50.
- [7] *Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 336–340.
- [8] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л.* и др. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. С. 342–346.
- [9] *Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. С. 358–361.
- [10] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Михеев К.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. С. 89–97.
- [11] *Бондарь В.С., Пузырь А.П.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 698–701.
- [12] *Пузырь А.П., Бондарь В.С.* // Патент РФ на изобретение № 2252192, опубл. 20.05.2005. Бюл. № 14.
- [13] *Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M.* et al. // Diamond and Related Materials. 2009. V. 18. P. 620–626.
- [14] *Niu K.-Y., Zheng H.-M., Li Z.-Q.* et al. // Angew. Chem. 2011. V. 123. P. 4185–4188.
- [15] *Lin K.-W., Cheng C.-L., Chang H.-C.* // Chemistry of Materials. 1998. V. 10. P. 1735–1737.