

06;09.4

## Лазерная модификация оптических свойств суспензии углеродных нанотрубок в диметилформамиде

© Г.М. Михеев, В.Л. Кузнецов, К.Г. Михеев,  
Т.Н. Могилева, М.А. Шуваева, С.И. Мосеевков

Институт механики УрО РАН, Ижевск  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2012 г.

Экспериментально показано, что в поле мощного лазерного излучения наносекундной длительности на длине волны 532 nm полупрозрачная суспензия многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в *N,N*-диметилформамиде (ДМФ) необратимо просветляется в широком диапазоне длин волн оптического спектра. Просветление сопровождается провальным уменьшением коэффициента нелинейного рассеяния света и потерей суспензией свойства к оптическому ограничению мощности. Показано, что просветление происходит в результате светоиндуцированных химических реакций между МУНТ и молекулами ДМФ с образованием новых углеводородных химических связей.

В настоящее время динамично развивается область науки, связанная с исследованиями взаимодействия лазерного излучения с наноуглеродными материалами. Эти исследования направлены на решение различных фундаментальных и прикладных научных задач. В частности, работы в этом направлении вызывают интерес с точки зрения разработки и создания пассивных лазерных затворов [1–4], быстродействующих фотоприемников, датчиков угла, анализаторов поляризации [5–7], магнитооптических модуляторов света [8] и оптических ограничителей мощности (ООМ) лазерного излучения [9–11]. Кроме этого, представляет интерес использование лазерного излучения для разработки методов функционализации поверхности наноуглеродных материалов за счет фотостимулированных реакций. Так, например, в работе [12] наблюдали реакции фуллеренов с *H*-донорными молекулами в присутствии фотосенсибилизаторов. С учетом того, что МУНТ способны поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне

длин волн [13], их функционализация за счет лазерно-стимулированных реакций представляет большой интерес.

В публикации [14] нами сообщалось, что полупрозрачная суспензия углерода с луковичной структурой (УЛС) в ДМФ, обладающая свойством ООМ, при больших плотностях мощности лазерного излучения на длине волны 1064 nm необратимо просветляется. При этом суспензия полностью теряет свое свойство к ООМ. Полученные результаты объяснялись лазерно-стимулированными химическими реакциями УЛС с ДМФ. Было также продемонстрировано, что просветленная фракция суспензии обладает ярко выраженными диамагнитными свойствами [8]. Логично ожидать, что под действием лазерного излучения возможны аналогичные явления в суспензиях МУНТ в ДМФ, исследование которых является целью данной работы.

В экспериментах были использованы МУНТ, полученные методом химического осаждения в реакции термического разложения этилена на катализаторах Fe/Co. Средние диаметр и длина МУНТ составляли 7–9 nm и 10–20  $\mu\text{m}$  соответственно. С использованием ультразвукового диспергирования была получена суспензия МУНТ в ДМФ с концентрацией частиц 0.015 g/l. Приготовленная суспензия оставалась стабильной в течение 24 h.

Эксперименты по воздействию лазерного излучения на исследуемую суспензию осуществлялись на лазерной установке, оптическая схема которой представлена в [15]. Использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с преобразователем частоты во вторую гармонику с длиной волны 532 nm и длительностью импульсов 17 ns, работающий с частотой повторения 1 Hz. Излучение лазера с помощью собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 mm фокусировалось в оптическую кювету толщиной 1 mm, содержащую суспензию МУНТ в ДМФ. Диаметр перетяжки сфокусированного пучка лазера составлял 75  $\mu\text{m}$ . Для каждой вспышки лазера измерялись энергии световых импульсов  $\epsilon_{in}$  и  $\epsilon_{out}$ , падающих на кювету и проходящих через нее соответственно. Это позволяло определять коэффициент пропускания  $\tau$  кюветы с суспензией для каждой вспышки лазера, где  $\tau = \epsilon_{out}/\epsilon_{in} \cdot 100\%$ .

Возможное просветление суспензии должно приводить к уменьшению нелинейного рассеяния, возникающего в результате взаимодействия пучка лазера с исследуемой суспензией. В связи с этим в экспериментах с помощью дополнительного фотоприемника измерялись энергии лазерных импульсов  $\epsilon_{ns}$ , рассеянных в суспензии под прямым

углом к падающему пучку лазера по оптической схеме, представленной в [15]. Таким образом, по двум независимым оптическим каналам можно было наблюдать за ходом просветления исследуемой суспензии по мере увеличения количества падающих импульсов лазера.

На рисунке представлены коэффициенты пропускания  $\tau$  кюветы с исследуемой суспензией и сигнал нелинейного рассеяния  $r = \varepsilon_{ns}/\varepsilon_{in}$ , нормированный на энергию падающих лазерных импульсов, в зависимости от порядкового числа лазерных импульсов  $N$ , поступающих в суспензию при трех различных значениях плотности энергии импульса  $I = I_a = 0.1, I = I_b = 0.7, I = I_c = 1.8 \text{ J/cm}^2$  соответственно. Видно, что при  $I_a = 0.1 \text{ J/cm}^2$  экспериментальные точки зависимостей  $\tau_a(N)$  (см. рисунок,  $a$ ) и  $r_a(N)$  (см. рисунок,  $a'$ ) находятся в пределах некоторого разброса, обусловленного нестабильностью параметров лазерных импульсов. При  $I_b = 0.7 \text{ J/cm}^2$  зависимости  $\tau_b(N)$  (см. рисунок,  $b$ ) и  $r_b(N)$  (см. рисунок,  $b'$ ) заметно отличаются от соответствующих зависимостей, полученных при плотности энергии импульса  $I_a$ . Следует заметить, что для всех  $N$  справедливы следующие соотношения:

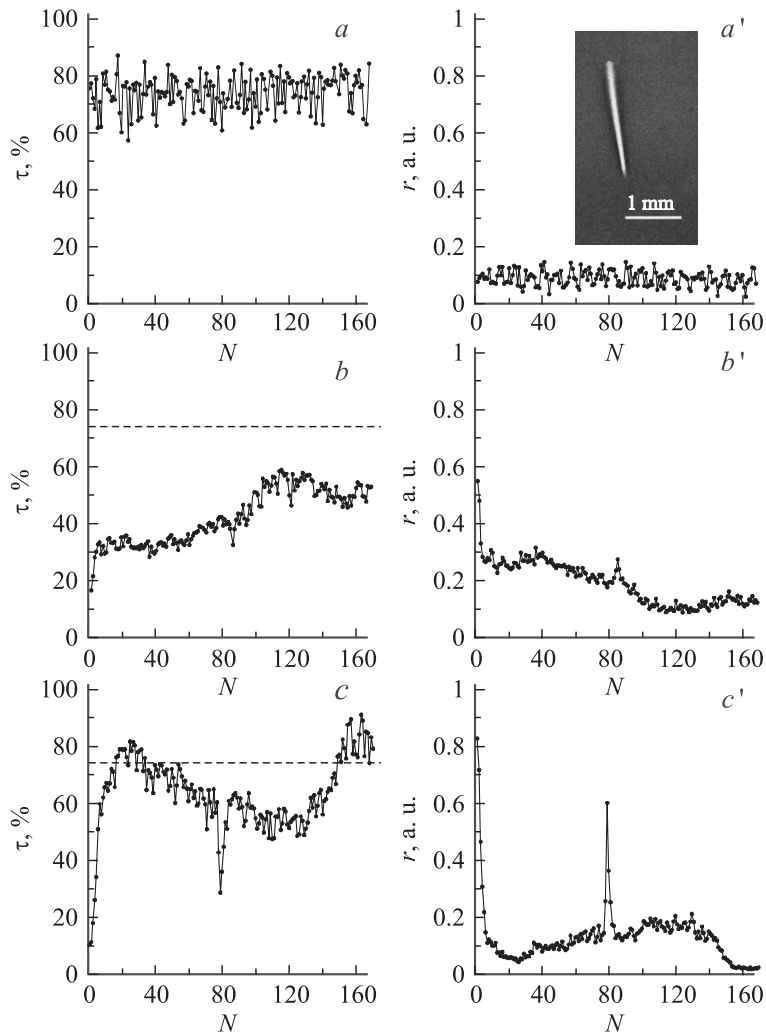
$$\tau_b(N) < \tau_a(N), \quad r_b(N) > r_a(N). \quad (1)$$

Следовательно, исследуемая суспензия обладает свойством ООМ, так как большей плотности энергии импульса соответствует меньший коэффициент пропускания. Кроме этого, неравенства (1) указывают на то, что ООМ в исследуемой суспензии обусловлено возрастанием уровня нелинейного рассеяния. Заметим, что аналогичная закономерность нами была установлена при исследовании ООМ в водной суспензии МУНТ на длине волны  $1064 \text{ nm}$  [15].

Из рисунка также следует, что справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \tau_b(N=1) < \tau_b(N=2) < \tau_b(N=3), \quad r_b(N=1) > r_b(N=2) > r_b(N=3), \\ \tau_c(N=1) < \tau_c(N=2) < \tau_c(N=3), \quad r_c(N=1) > r_c(N=2) > r_c(N=3). \end{aligned} \quad (2)$$

Это означает, что при относительно больших значениях  $I = I_b, I = I_c$  с увеличением количества вспышек лазера коэффициент нелинейного пропускания возрастает, а уровень нелинейного рассеяния соответственно уменьшается. Видно, что возрастание  $\tau_b$  и уменьшение  $r_b$ , а также возрастание  $\tau_c$  и уменьшение  $r_c$  с увеличением  $N$  происходит



Зависимости нелинейного коэффициента пропускания  $\tau$  ( $a, b, c$ ) и сигнала нелинейного рассеяния лазерного излучения  $r$  ( $a', b', c'$ ) при плотностях энергии  $I_a = 0.1$  ( $a, a'$ ),  $I_b = 0.7$  ( $b, b'$ ),  $I_c = 1.8$  ( $c, c'$ )  $\text{J}/\text{cm}^2$  (штриховыми линиями показан уровень, соответствующий линейному коэффициенту пропускания 0.74 оптической кюветы с исследуемой суспензией относительно воздуха), а также типичное изображение просветленного участка суспензии, возникающего после многократного воздействия лазерных импульсов ( $a'$ , вставка).

не монотонно. Все это свидетельствует о том, что при плотностях энергии  $I_b$  и  $I_c$  суспензия МУНТ в ДМФ становится нестабильной и проявляет тенденцию к просветлению.

Из рисунка, *c* следует, что для  $17 < N < 32$  и  $150 < N < 170$  коэффициент нелинейного пропускания суспензии  $\tau_c$  превосходит коэффициент линейного пропускания оптической кюветы с суспензией, измеренный относительно воздуха и равный 0.74. Это позволяет говорить о наблюдении эффекта просветления. Очевидно, что просветление происходит только в области взаимодействия лазерного пучка с суспензией, т. е. в перетяжке сфокусированного пучка.

Немонотонный рост  $\tau_b$ ,  $\tau_c$ , а также соответствующее немонотонное уменьшение  $r_b$ ,  $r_c$  с увеличением  $N$  можно объяснить конвективным движением суспензии, возникающим в оптической кювете и имеющим довольно случайный характер. Так, например, как видно из рисунка, *c* и *c'*, в зависимости  $\tau_c(N)$  при  $N = 79$  наблюдается ярко выраженный провал, а в зависимости  $r_c(N)$  — соответствующее скачкообразное возрастание сигнала. Это говорит о том, что в результате конвективных движений в зону лазерного воздействия поступила непросветленная („свежая“) порция суспензии, вследствие чего эффективность нелинейного рассеяния падающего излучения резко возросла, что привело к соответствующему резкому уменьшению коэффициента пропускания суспензии. При поступлении последующих импульсов лазера произошло постепенное просветление указанной порции суспензии, что проявилось в уменьшении  $r_c$  и в соответствующем увеличении  $\tau_c$  для лазерных импульсов, имеющих более высокий порядковый номер  $N$ .

Для наглядности во вставке, представленной на рисунке, *a'*, показано типичное изображение просветленного участка суспензии, возникающего после многократного воздействия лазерных импульсов, следующих с частотой 1 Hz. Из рисунка видно, что просветленная фракция суспензии, образующаяся за счет поглощенной лазерной мощности, следовательно имеющая более высокую температуру, перемещается вверх. Эта фотография наглядно демонстрирует, что в области воздействия лазерного излучения исследуемая суспензия необратимо просветляется и становится более прозрачной.

Таким образом, в поле лазерного воздействия в исследуемой суспензии возникают два взаимно конкурирующих эффекта — оптическое ограничение мощности и светоиндуцированное просветление. ООМ ярко проявляется для первых лазерных импульсов, поступающих в

необлученную суспензию. Действительно, из экспериментальных зависимостей, показанных на рисунке, следует, что коэффициенты пропускания для первой вспышки лазера при плотности энергий импульса  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$  подчиняются следующим неравенствам:

$$\tau_a(N = 1) > \tau_b(N = 1) > \tau_c(N = 1), \quad (3)$$

а для сигнала рассеянного излучения справедливо следующее:

$$r_a(N = 1) < r_b(N = 1) < r_c(N = 1). \quad (4)$$

Это означает, что чем больше  $I$ , тем больше уровень нелинейного рассеяния и тем меньше коэффициент нелинейного пропускания, т.е. исследуемая суспензия проявляет способность ограничивать лазерную мощность. Однако после воздействия большого количества лазерных импульсов суспензия в области лазерного пучка становится прозрачной и перестает поглощать и рассеивать падающее излучение. В результате этого явление ООМ исчезает.

Эксперименты показали, что просветленная суспензия, полученная в результате продолжительного лазерного облучения, имеет слабо желтоватый оттенок. Измерения зависимостей оптической плотности исходной  $\chi_1$  и просветленной  $\chi_2$  суспензий от длины волны света  $\lambda$ , проведенные с помощью спектрофотометра (Perkin Elmer), показали, что во всем спектральном диапазоне от 225 до 900 nm имеет место эффект просветления. О степени просветления на разных длинах волн можно было судить по расчетной зависимости  $\chi_2/\chi_1(\lambda)$ . В результате было установлено, что полное просветление наблюдается в диапазоне длин волн  $615 < \lambda < 900$  nm, а в области длин волн  $251 < \lambda < 327$  nm просветление менее выражено, так как отношение  $k = \chi_2/\chi_1$  превышает 0.5. На длине волны  $\lambda = 255$  nm отношение  $\chi_2/\chi_1$  приобретает максимальное значение 0.8, следовательно, проявление эффекта светоиндуцированного просветления на этой длине волны минимально.

С помощью Раман-спектрометра (LabRam, Horiba) с возбуждающей линией на длине волны 632.8 nm был проведен сравнительный анализ продуктов, содержащихся в исходной и просветленной суспензиях. Исследования показали, что Раман-спектры исходных частиц МУНТ, а также частиц МУНТ, диспергированных в ДМФ и высушенных на кварцевой подложке, в области частотных сдвигов от 1000 до 1800  $\text{cm}^{-1}$  не различаются. Спектр рассеяния исходных МУНТ состоит из двух пиков

с частотными сдвигами  $1594\text{ cm}^{-1}$  (*G*-полоса) и  $1335\text{ cm}^{-1}$  (*D*-полоса). Наличие *D*-полосы с интенсивностью большей, чем интенсивность *G*-полосы, связано с наличием примесей и большого числа дефектов в исследуемых МУНТ [16]. На Раман-спектре просветленной фракции были обнаружены новые пики с частотными сдвигами 1074, 1138, 1460, 1613.5 и  $1739.9\text{ cm}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах исходных МУНТ и ДМФ. В соответствии со справочными данными из [17] пики рассеяния с частотными сдвигами 1074 и  $1460\text{ cm}^{-1}$  соответствуют  $\text{CH}_2$ -связям, а пик со сдвигом  $1138\text{ cm}^{-1}$  —  $\text{CH}_3$ -связям. За пик  $1739.9\text{ cm}^{-1}$  могут отвечать либо сложные эфиры ( $-\text{COOR}$ ), либо альдегиды ( $-\text{CHO}$ ), либо карбоновые кислоты ( $-\text{COOH}$ ). Пик со сдвигом  $1613.5\text{ cm}^{-1}$  может быть обусловлен группой  $-\text{NH}_2$ . Таким образом, Раман-спектры исходной и просветленной суспензии существенно отличаются друг от друга. Все это означает, что в поле лазерного воздействия в суспензии МУНТ в ДМФ протекают фотохимические реакции между МУНТ и ДМФ, что приводит к образованию новых химических связей, отсутствующих в исходной суспензии.

Таким образом, в работе установлено, что под действием мощного импульсного лазерного излучения наносекундной длительности на длине волны  $532\text{ nm}$  оптические свойства суспензии МУНТ в ДМФ существенно изменяются. Возникает просветление суспензии с уменьшением ее оптической плотности в широком диапазоне длин волн от 225 до  $900\text{ nm}$ . Показано, что просветление суспензии происходит за счет лазерно-стимулированных химических реакций, протекающих между молекулами ДМФ и МУНТ, и сопровождается потерей ее нелинейно-оптических свойств.

Авторы выражают искреннюю признательность В.В. Аксеновой за помощь, оказанную при выполнении спектрометрических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума УрО РАН (проект № 12-С-1-1003) и РФФИ (проект № 12-02-31724).

## Список литературы

- [1] Yamashita S., Inoue Y., Maruyama S. et al. // *Optics Letters*. 2004. V. 29. P. 1581–1583.
- [2] Wang F., Rozhin A.G., Scardaci V. et al. // *Nature Nanotechnology*. 2008. V. 3. P. 738–742.

- [3] *Qin H.B., Wang Y.G., Zhang H.B. et al. // Laser Physics. 2012. V. 22. P. 684–687.*
- [4] *Iliev H., Buchvarov I., Choi S.Y. et al. // Appl. Phys. B. 2012. V. 106. P. 1–4.*
- [5] *Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 19. С. 44–52.*
- [6] *Михеев Г.М., Стяпшин В.М. // Приборы и техника эксперимента. 2012. № 1. С. 93–97.*
- [7] *Mikheev G.M., Nasibulin A.G., Zonov R.G. et al. // Nano Letters. 2012. V. 12. P. 77–83.*
- [8] *Mikheev K.G., Mogileva T.N., Mikheev G.M. et al. // Material Phys. Mech. 2012. V. 13. P. 37–47.*
- [9] *Liu Zhi-Bo, Tian Jian-Guo, Guo Zhen et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 511–515.*
- [10] *Wang J., Blau W.J. // Appl. Phys. B. 2008. V. 91. P. 521–524.*
- [11] *Lim G.-K., Zhi-Li Chen Z.-L., Clark J. et al. // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 554–560.*
- [12] *Siedschlag C., Luftmann H., Wolff C., Mattay J. // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 7805–7818.*
- [13] *Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Elumeeva K.V. et al. // Physica Status Solidi. B. 2011. V. 248. P. 2572–2576.*
- [14] *Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 4. С. 21–29.*
- [15] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В. и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. С. 45–50.*
- [16] *Bokova S.N., Obratsova E.D., Grebenyukov V.V. et al. // Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247. P. 2827–2830.*
- [17] *Dean J.A. Lange's handbook of chemistry. New York: McGraw-Hill, Inc., 1999. P. 7.71–7.88.*