

03:09

## Насыщающееся поглощение в водных суспензиях детонационных наноалмазов при облучении фемтосекундными лазерными импульсами

© Г.М. Михеев<sup>1</sup>, В.В. Ванюков<sup>2</sup>, Т.Н. Могилева<sup>1</sup>, А.П. Пузырь<sup>3</sup>,  
В.С. Бондарь<sup>3</sup>, Ю.П. Свирко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия

<sup>2</sup> Институт фотоники, Университет Восточной Финляндии,  
80101, Йозенсуу, Финляндия

<sup>3</sup> Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2015 г.

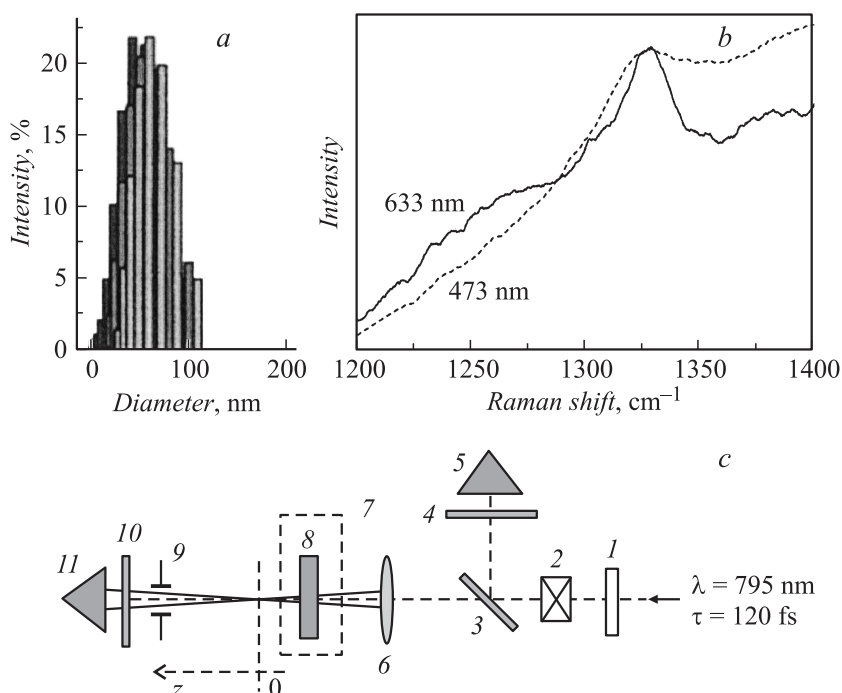
Обнаружено насыщающееся поглощение в водных суспензиях детонационных наноалмазов (ДНА) со средним размером кластеров частиц 34, 50 и 110 nm при их лазерном облучении на длине волны 795 nm с длительностью импульсов 120 fs. Представлены данные по интенсивности насыщения в зависимости от концентрации ДНА в суспензии. Показано, что при концентрации 2 wt% в суспензии, содержащей ДНА со средним размером кластеров частиц 50 nm, интенсивность насыщения составляет 950 GW/cm<sup>2</sup>.

Насыщающееся поглощение (НП) — эффект просветления оптической среды, характеризующийся кратковременным уменьшением коэффициента ее поглощения при прохождении светового импульса большой интенсивности и обусловленный электронным переходом между двумя энергетическими уровнями. На эффекте НП основано создание самопросветляющихся нелинейно-оптических фильтров (нелинейно насыщающихся поглотителей), применяемых в резонаторах лазеров при генерации фемтосекундных, пикосекундных и наносекундных световых импульсов [1–4].

В последнее десятилетие появилось большое количество работ по исследованию нелинейно-оптических свойств нанокристаллических материалов, имеющих перспективы применения в фотонике и оптоэлектронике. В частности, в однослойных углеродных нанотрубках и

графене обнаружено НП, позволяющее получать пикосекундные и фемтосекундные лазерные импульсы в широком спектральном диапазоне (см., например, [5,6]). Однако, насколько нам известно, этого эффекта не наблюдалось для детонационных наноалмазов (ДНА), являющихся иной формой нанокристалла углерода. Целью данной работы являлось исследование НП в водных суспензиях ДНА при их облучении на длине волны 795 nm фемтосекундными лазерными импульсами.

ДНА синтезируются из углерода сильных взрывчатых веществ. Специфика этого метода синтеза определяет наличие на поверхности первоначальных наноалмазных кристаллов со средним размером 4–5 nm [7], склонных к агломерации с образованием крупных агрегатов, большого числа примесей (азот, кремний, кислород, водород, металлы, углеводородные фрагменты) [8,9]. В данной работе очистку коммерческих ДНА, производимых ООО „Реал-Дзержинск“ (Россия), осуществляли добавлением раствора NaCl к наночастицам, предварительно суспендированным в деионизованной воде с помощью ультразвука. Такая обработка сопровождается снижением поверхностных примесей ДНА и увеличением их коллоидной устойчивости, что позволяет проводить фракционирование наночастиц с помощью дифференциального центрифугирования суспензий. Для исследований были получены образцы ДНА, имеющие в водных суспензиях средний размер кластеров 34, 50 и 110 nm, согласно данным измерения динамического рассеяния света (Malvern Zetasizer Nano ZS). В качестве примера на рис. 1, *a* показано типичное распределение частиц по размерам для фракции ДНА со средним размером кластеров 50 nm. На рис. 1, *b* приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для фракции ДНА со средним размером кластеров 34 nm, полученные при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 633 и 473 nm. Видно, что в обоих случаях в спектрах КРС наблюдается характерный для ДНА пик в области  $1325–1329\text{ cm}^{-1}$ , частотный сдвиг которого определяется длиной волны возбуждающего излучения [10]. Электронно-микроскопическое изображение ДНА опубликовано нами ранее [11]. Водные суспензии ДНА с заданной концентрацией готовили простым добавлением к навеске порошка наночастиц необходимого объема деионизованной воды. Значения дзета-потенциала ниже  $-30\text{ mV}$ , характерные для водных суспензий ДНА [11,12], свидетельствуют о высокой силе электростатического отталкивания, которая препятствует агрегации наночастиц и обеспечивает их высокую коллоидную стабильность в суспензиях. Показано, что водные суспензии ДНА стабильны во времени и устойчивы к периодическому лазерному воздействию с высокой плотностью мощности [12,13].

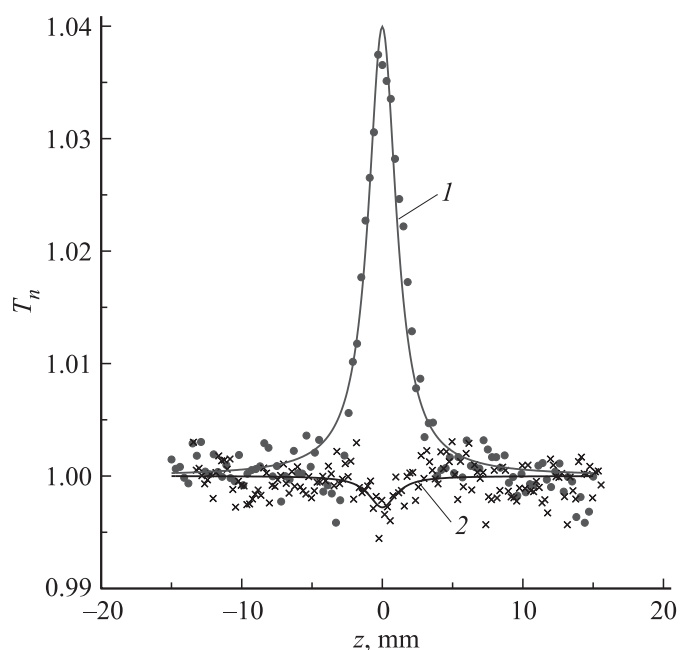


**Рис. 1.** Типичное размерное распределение наночастиц во фракции ДНА со средним размером кластеров 50 nm (*a*); спектры комбинационного рассеяния света, полученные для фракции ДНА со средним размером кластеров 34 nm при возбуждающем лазерном излучении 633 и 473 nm (*b*); блок-схема установки, использованной в исследованиях методом  $z$ -сканирования (*c*): 1 — полуволновая пластина; 2 — поляризатор; 3 — делительная пластина; 4, 10 — нейтральные светофильтры; 5, 11 — фотоприемники; 6 — фокусирующая линза; 7 — однокоординатный столик; 8 — кювета с исследуемой суспензией; 9 — открытая диафрагма.

НП в водных суспензиях ДНА исследовали хорошо известным методом  $z$ -сканирования с открытой диафрагмой [14] при лазерном облучении суспензий на длине волны  $\lambda = 795$  nm (фемтосекундный лазер Quantronix Integra-C) с длительностью импульсов  $\tau = 120$  fs. Частота следования лазерных импульсов составляла 1 kHz. Энергию лазерных импульсов  $E_{in}$ , регистрируемую фотоприемником 5, варьи-

рвали в интервале 10–200 нД с помощью полуволновой пластины 1 и поляризатора 2, установленных на входе системы  $z$ -сканирования (рис. 1, с). Для фокусировки пучка лазера при  $z$ -сканировании использовали собирающую линзу с фокусным расстоянием 75 мм. Радиус лазерного пучка в перетяжке, измеренный с помощью камеры ССД (DCC1545M, ThorLabs), составлял  $w_0 = 17.3 \mu\text{m}$ . В экспериментах исследовали коэффициент нелинейного пропускания  $T$  суспензии ДНА, помещенной в кварцевую кювету толщиной  $h = 1 \text{ mm}$ , в зависимости от ее координаты  $z$  относительно перетяжки сфокусированного пучка лазера. Здесь  $T = E_{out}/E_{in}$ , где  $E_{out}$  — энергия лазерных импульсов на выходе кюветы с суспензией, измеряемая фотоприемником  $II$  (рис. 1, с). Данные  $T(z)$  получали в результате усреднения по 900-м импульсам лазера с шагом сканирования по оси  $z$ , равным 0.3 мм.

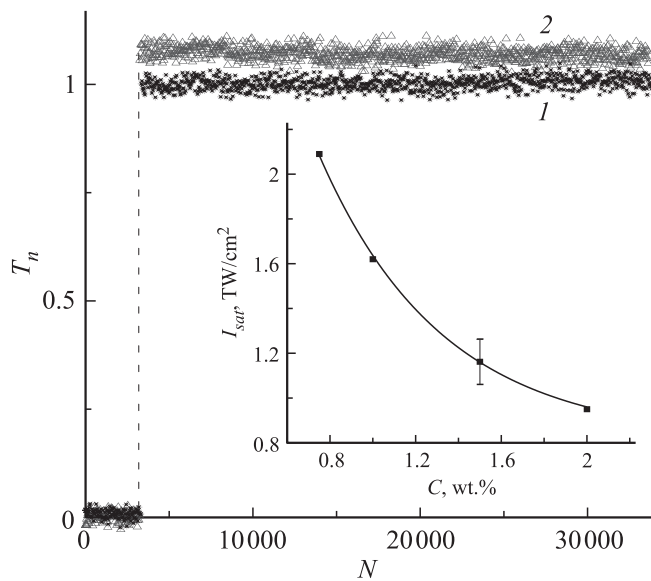
На рис. 2 (кривая 1) представлена нормированная зависимость  $T_n(z) = T(z)/T_0$ , полученная для суспензии ДНА со средним размером кластеров наночастиц 50 нм при их концентрации в воде  $C = 2 \text{ wt}\%$  для  $E_{in} = 100 \text{ nJ}$ , где  $T_0$  — линейный коэффициент пропускания. На данном рисунке также приведена соответствующая экспериментальная зависимость для той же кюветы с дистиллированной водой. Полученная для суспензии ДНА зависимость  $T_n(z)$  показывает, что при приближении кюветы к  $z = 0$  наблюдается НП. Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость  $T_n(z)$  является симметричной относительно точки  $z = 0$ , что свидетельствует об обратимости эффекта просветления оптической среды. Из этого следует, что возрастание  $T_n$  вблизи точки  $z = 0$  не является следствием необратимой светоиндуцированной прозрачности, наблюдаемой, например, в суспензиях нанотрубок с луковичной структурой [15] и многослойных углеродных нанотрубок в диметилформамиде [16] при воздействии наносекундных лазерных импульсов. В пользу данного вывода свидетельствует также отсутствие изменений в зависимостях  $T_n$  от количества импульсов  $N$ , падающих на кювету с суспензией ДНА, расположенную в перетяжке пучка лазера ( $z = 0$ ) и вдали от нее (например, при  $z = 15 \text{ mm}$ ), представленных на рис. 3. Видно, что в пределах флуктуации показаний системы регистрации коэффициенты пропускания  $T_n$  в обоих случаях остаются постоянными. Это означает, что в суспензии ДНА, находящейся в перетяжке пучка лазера, не возникает необратимая светоиндуцированная прозрачность, а наблюдается НП. Дополнительные эксперименты показали, что НП наблюдается и в водных суспензиях ДНА



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости нормированного коэффициента нелинейного пропускания  $T_n$  оптической кюветы с водной суспензией ДНА при концентрации наночастиц 2 wt% (точки) и дистиллированной водой (крестики) при энергии лазерных импульсов  $E_{in} = 100$  nJ от координаты  $z$  сфокусированного пучка лазера относительно его перетяжки ( $z = 0$ ) с соответствующими аппроксимирующими кривыми 1 и 2 (кривая 1 — аппроксимация по формуле (2), кривая 2 — аппроксимация, описывающая четырехфотонное поглощение в дистиллированной воде).

со средним размером кластеров частиц 34 и 110 nm. На рис. 2 (кривая 2) видно, что при  $E_{in} = 100$  nJ в дистиллированной воде, находящейся в области перетяжки пучка лазера, наблюдается чрезвычайно слабое нелинейное поглощение, приводящее к крайне малому уменьшению  $T_n(z)$ . Этот эффект можно объяснить четырехфотонным поглощением, возникающим в воде в поле мощных фемтосекундных лазерных импульсов.

Аналогично работе [17], учитывая возможность четырехфотонного поглощения в воде, коэффициент поглощения  $\alpha$  для суспензии ДНА



**Рис. 3.** Зависимости нормированных коэффициентов пропускания  $T_n$  оптической кюветы с водной суспензией ДНА при концентрации наночастиц 2 wt% и энергии лазерных импульсов  $E_{in} = 200$  nJ для  $z = 15$  mm (звездочки, 1) и  $z = 0$  (треугольники, 2), усредненных по тридцати лазерным вспышкам, от числа  $N$  падающих лазерных импульсов (вертикальная штриховая линия соответствует моменту времени вывода непрозрачного экрана, расположенного перед кюветой, из зоны лазерного воздействия), а также зависимость интенсивности насыщения  $I_{sat}$  от концентрации наночастиц  $C$  в водной суспензии (вставка).

можно записать следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + I/I_{sat}} + \beta I^3, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  — линейный коэффициент поглощения суспензии, зависящий от концентрации ДНА и длины волны лазера;  $I = E_{in}/(\tau \times S(z))$ ,  $S(z) = \pi w^2(z)$ ,  $w(z)$  — радиус лазерного пучка на расстоянии  $z$  от перетяжки ( $z = 0$ ) сфокусированного пучка лазера;  $I_{sat}$  — интенсивность насыщения, определяющая нелинейность НП;  $\beta$  — нелинейный коэффициент поглощения, характеризующий четырехфотонное поглощение [18] в воде. Для гауссова пучка справедливо

$w^2(z) = w_0^2[1 + (\lambda z/\pi w_0^2)^2]$ . Не принимая во внимание четырехфотонное поглощение в воде ( $\beta = 0$ ) (рис. 2) и учитывая известную запись коэффициента пропускания  $T(z)$  в зависимости от  $\alpha$  (см., например, [19]), из формулы (1) получаем следующее выражение для нормированного коэффициента пропускания:

$$T_n(z) = \exp \left[ \alpha_0 h \left( 1 - \frac{1}{1 + I(z)/I_{sat}} \right) \right]. \quad (2)$$

Линейный коэффициент поглощения  $\alpha_0$ , входящий в формулу (2), определяли из спектров поглощения суспензий. Вышеизложенное позволяет аппроксимировать экспериментальные кривые зависимости  $T_n(z)$ , полученные при различных  $E_{in}$  и концентрациях наночастиц  $C$ , по одному неизвестному параметру  $I_{sat}$ , зависящему от  $C$ . Найденные значения  $I_{sat}$  в зависимости от  $C$  представлены на рис. 3 (вставка). Видно, что с увеличением  $C$  интенсивность насыщения  $I_{sat}$  монотонно уменьшается. Следует отметить, что значение  $I_{sat}$ , полученное для суспензии ДНА с концентрацией 2 wt% при толщине кюветы 1 mm, примерно в 160 раз превышает значение данного показателя, полученное для двухслойного графена на длине волны 780 nm [20]. Из этого следует, что эффект НП в водной суспензии ДНА во много раз слабее, чем в графене.

Таким образом, в водных суспензиях ДНА обнаружено НП при лазерном облучении фемтосекундными импульсами на длине волны 795 nm. В беспримесном алмазном кристалле из-за большой запрещенной зоны 5.4 eV оптическое поглощение отсутствует. Однако, как хорошо известно, водные суспензии ДНА являются полупрозрачными, а их экстинкция с увеличением длины волны монотонно уменьшается. Ее величина определяется рассеянием света, сечение которого уменьшается с увеличением длины волны падающего излучения, и оптическим поглощением, которое обусловлено наличием графитоподобного слоя [21–23] и цепочек димеров на поверхности наночастиц алмаза [24]. Согласно работе [24], в суспензии ДНА имеется полоса поглощения в интервале 1–2 eV, с максимумом при 1.5 eV, что практически совпадает с энергией фотонов (1.56 eV) используемого нами лазера и, возможно, объясняет наблюдаемое НП в суспензиях ДНА.

Авторы признательны К.Г. Михееву, научному сотруднику Лаборатории лазерных методов исследований Института механики УрО РАН, за получение спектров КРС исследуемых ДНА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-96016\_p\_урал\_a) и Финской академии наук (грант № 288547).

**Список литературы**

- [1] Mocker H.W., Collins R.J. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. P. 270–273.
- [2] Sarukura N., Ishida Y., Yanagawa T., Nakano H. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 229–230.
- [3] Демчук М.И., Михайлов В.П., Прохоров А.М. и др. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 1051–1053.
- [4] Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. // Квантовая электроника. 1992. Т. 19. С. 45–47.
- [5] Hasan T., Sun Z., Wang F. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 3874–3899.
- [6] Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. // Phys. E. 2012. V. 44. P. 1082–1091.
- [7] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. // Nat. Nanotechnol. 2011. V. 7. P. 11–23.
- [8] Бондарь В.С., Пузырь А.П. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 698–701.
- [9] Say J.M., van Vreden C., Reilly D.J. et al. // Biophys. Rev. 2011. V. 3. P. 171–184.
- [10] Михеев Г.М., Михеев К.Г., Могилева Т.Н. и др. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. С. 1–3.
- [11] Vanuykov V., Mogileva T., Mikheev G. et al. // Appl. Opt. 2013. V. 52. P. 4123–4130.
- [12] Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 5. С. 1–10.
- [13] Михеев Г.М., Пузырь А.П., Ванюков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 8. С. 23–32.
- [14] Ferdinandus M.R., Reichert M., Ensley T.R. et al. // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 1776–1790.
- [15] Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л. и др. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. С. 342–346.
- [16] Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Михеев К.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 7. С. 43–50.
- [17] Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Усманов Т. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. С. 1081–1084.
- [18] Shim H., Liu M., Hwangbo C., Stegeman G.I. // Opt. Lett. 1998. V. 23. P. 430–432.
- [19] Tan W.D., Su C.Y., Knize R.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 031106(1–3).
- [20] Yang H., Feng X., Wang Q. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2622–2627.
- [21] Hamilton T., Kurmaev E.Z., Shamin S.N. et al. // Diam. Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 350–352.
- [22] Пузырь А.П., Буров А.Е., Селютин Г.Е. et al. // Tribol. Trans. 2012. V. 55. P. 149–154.
- [23] Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Elumeeva K.V. et al. // Phys. Stat. Solidi. 2011. V. 248. P. 2572–2576.
- [24] Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 541–548.