

Булатов Денис Леонидович

**ОПТИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ В СУСПЕНЗИЯХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Специальность: 01.04.01 – «Приборы и методы экспериментальной физики»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ижевск - 2010

Работа выполнена в Институте прикладной механики УрО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Михеев Геннадий Михайлович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Соболев Валентин Викторович**

кандидат физико-математических наук,
доцент **Новодворский Олег Алексеевич**

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ижевский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится « 19 » февраля 2010 г. в 15⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета ДМ 212.275.03 при ГОУВПО
«Удмуртский государственный университет» по адресу: 426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, д.1

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой
печатью, просим направлять по адресу: 426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, д.1.

С текстом автореферата можно ознакомиться на сайте УдГУ по адресу:
<http://v4.udsu.ru/science/abstract>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского
государственного университета.

Автореферат разослан « 15 » января 2010 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
к. ф.-м. н., доцент



Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию оптического ограничения в суспензиях наноуглеродных частиц традиционным и модернизированным методами z-сканирования, а также разработке методов и устройств для получения суспензий наноуглеродных материалов, обладающих свойством оптического ограничения.

Актуальность работы. В настоящее время изучение различных аллотропных форм углерода, включая алмаз, графит, углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и др., привлекает большое внимание ввиду уникальности их физических свойств. С момента открытия фуллеренов появилось огромное количество публикаций, посвящённых различным методам получения фуллеренов, одностенных и многостенных нанотрубок углерода, а также углерода с луковичной структурой (УЛС), представляющего собой ассоциаты вложенных одна в другую фуллереноподобных сфер, с целью изучения их весьма интересных свойств. Известно, что УНТ могут быть использованы в качестве холодных катодов для создания плоских панельных дисплеев, в осветительных приборах, для разработки малогабаритных источников рентгеновского излучения; растворы и суспензии различных форм наноуглеродных материалов проявляют нелинейно-оптические свойства, что позволяет использовать их в качестве оптических переключателей и ограничителей лазерного излучения.

Оптическое ограничение, приводящее к ослаблению прошедшего излучения при увеличении интенсивности падающего излучения, находит применение для управления формой и амплитудой лазерных импульсов, а также для защиты фотоприёмных устройств от ослепления и разрушения интенсивным излучением. Последняя область применения имеет большое практическое значение в связи с использованием в локационных и экологических лазерных системах высокочувствительных детекторов света, от надёжности работы которых зависит работоспособность всей системы. Оптические ограничители лазерного излучения должны иметь минимальные потери излучения в области линейного пропускания, низкий энергетический порог ограничения, высокое быстродействие и лучевую стойкость, а так же как можно более широкую спектральную область функционирования ограничителя.

Обычно в экспериментах по исследованию оптического ограничения используется так называемая техника z-сканирования, при которой исследуется коэффициент пропускания, например, кюветы с исследуемой суспензией в зависимости от её положения относительно перетяжки сфокусированного лазерного пучка. При этом коэффициент пропускания кюветы с суспензией может зависеть от нелинейного поглощения, нелинейной рефракции и нелинейного рассеяния.

Несмотря на достаточно большое количество работ, опубликованных по оптическому ограничению в различных материалах, в литературе не

представлены исследования, посвящённые установлению прямой корреляции между уменьшением коэффициента пропускания и возрастанием интенсивности рассеянного излучения в процессе z -сканирования.

Рабочим материалом известных ограничителей являются жидкостные растворы, суспензии различных углеродных наночастиц (например, суспензии УНТ, полимерные плёнки органических красителей и фуллеренов, а также суспензии углеродных и металлических микро- и наночастиц и нанотрубок). Все эти ограничители обладают как преимуществами, так и целым рядом недостатков, таких как затемнение рабочего участка, дороговизна получения используемого наноуглеродного материала, эффективность рабочего цикла ограничителя и др.

Исходя из вышеизложенного представляется весьма актуальным исследование механизмов оптического ограничения в суспензиях различных углеродных наночастиц, а также поиск способов получения наноуглеродных частиц, обладающих свойством оптического ограничения мощного лазерного излучения.

Целью работы является изучение оптического ограничения в суспензиях различных углеродных наноструктур методом z -сканирования, а также разработка методов и устройств для получения суспензий новых наноуглеродных материалов, обладающих свойством оптического ограничения.

Для достижения намеченных целей были поставлены следующие задачи:

1. Разработка и создание экспериментальной установки для исследования оптического ограничения в суспензиях наноуглеродных материалов и модернизация метода z -сканирования для определения влияния нелинейного рассеяния на оптическое ограничение.
2. Экспериментальное исследование оптического ограничения в суспензиях многостенных УНТ и УЛС.
3. Исследование особенностей взаимодействия мощного лазерного излучения с суспензиями УЛС в режиме оптического ограничения.
4. Изыскание новых наноуглеродных материалов, проявляющих свойство оптического ограничения. Разработка методики и создание экспериментальной установки для получения таких материалов из углеводородной жидкости (трансформаторного масла) методом лазерного пиролиза.
5. Исследование оптического ограничения в продуктах лазерного пиролиза трансформаторного масла.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы состоит в следующем:

1. Впервые предложен модернизированный метод z -сканирования, позволяющий определять вклад нелинейного рассеяния в оптическое ограничение. Прямым путём показано, что оптическое ограничение в

водной суспензии многостенных УНТ преимущественно обусловлено нелинейным рассеянием.

2. Обнаружен эффект светоиндуцированного лазерного просветления суспензии УЛС в диметилформамиде, приводящий к необратимому увеличению коэффициента пропускания указанной суспензии в видимой и ближней инфракрасной областях оптического спектра.
3. Установлено, что светоиндуцированное лазерное просветление и оптическое ограничение в суспензиях УЛС в диметилформамиде являются конкурирующими эффектами. При плотностях мощности лазерного излучения более 300 МВт/см^2 оптическое ограничение подавляется светоиндуцированной прозрачностью.
4. Новым является разработанный метод получения наночастиц из трансформаторного масла, обладающих свойством оптического ограничения.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов модификации суспензии УЛС для получения структур, обладающих уникальными оптическими свойствами, позволяющими на их основе создавать оптические затворы; разработке и создании метода, а также установки для получения наноразмерных углеродных частиц квазисферической формы из углеводородной жидкости, обладающих свойством оптического ограничения в широком спектральном диапазоне, применимых для создания ограничителей мощности лазерного излучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модернизированный метод z-сканирования, основанный на одновременной регистрации энергии проходящих через оптическую кювету с исследуемой суспензией и рассеянных от неё под прямым углом импульсов лазера, позволяет определять вклад нелинейного рассеяния в оптическое ограничение.
2. Оптическое ограничение в водной суспензии многостенных УНТ, полученных методом электродугового испарения, преимущественно происходит из-за нелинейного рассеяния лазерного излучения в суспензии.
3. Лазерное воздействие на суспензию УЛС в диметилформамиде с плотностью мощности пучка лазера более 300 МВт/см^2 приводит к образованию жидкой фракции, обладающей существенно меньшим коэффициентом поглощения по сравнению с исходной суспензией в видимой и ближней инфракрасной областях оптического спектра. При этом оптическое ограничение сменяется оптическим просветлением.
4. Разработанный метод лазерного пиролиза трансформаторного масла в присутствии ферроцена и установка для его реализации позволяют получать наноразмерные углеродные частицы квазисферической формы, имеющие сложную структуру и обладающие свойством оптического ограничения в широкой спектральной области.

Апробация результатов работы

Материалы диссертационной работы докладывались на Пятой конференции молодых учёных «КоМУ-2005», г. Ижевск, 2005; Шестой конференции молодых учёных «КоМУ-2006», г. Ижевск, 2006; Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству-2006», г. Фрязино, 2006; Научно-практической конференции (к 15-летию ИПМ УрО РАН) «Проблемы механики и материаловедения», г. Ижевск, 2006; Third International Symposium «Detonation Nanodiamond: Technology, properties and applications» St.Petersburg, Russia, 2008; International Conference «Laser Optics 2008» St.Petersburg, Russia, 2008; Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству-2007», г. Фрязино, 2007; International Conference ICONO/LAT 2007 Minsk, Belarus, 2007; Второй всероссийской конференции с международным интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии», г. Ижевск, 2009; ILLA'2006 IX International Conference «Laser and Laser – Information Technologies: Fundamental Problems and applications» Smolyan, Bulgaria, 2006.

Работа поддерживалась грантами «Оптическое ограничение лазерного излучения в суспензиях наноуглеродных частиц луковичной структуры» («Конкурс научных проектов молодых учёных и аспирантов УрО РАН», 2008 год) и грантом РФФИ для участия в международных научных конференциях, проект 08-02-16009, 2008 год «Optical switch based on onion like carbon».

Достоверность полученных и представленных в диссертации результатов подтверждается использованием апробированных и обоснованных физических методов, работоспособностью созданных установок, а также общим согласованием с результатами других исследователей. Анализ экспериментальных данных проведён с соблюдением критериев достоверности статистических испытаний и физических измерений.

Личный вклад автора

Результаты по исследованию оптического ограничения в наноуглеродных материалах, изложенные в диссертационной работе, являются оригинальными, они получены лично автором. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 14 научных работах, в том числе 5 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав и заключения. Материал работы изложен на 129 страницах, включающих 53 рисунка. Список цитированной литературы содержит 127 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, формулируется цель работы, обсуждается новизна и практическая значимость работы.

В главе 1 представлен обзор литературы по теме диссертационной работы, описаны новые формы углерода, такие как УНТ, фуллерены и УЛС, а также их оптические и нелинейно-оптические свойства. Глава состоит из 3-х разделов.

Первый раздел посвящён описанию таких форм углерода как УНТ, фуллерены и УЛС. Перечисляются основные разновидности УНТ и фуллеренов; приводятся их структурные особенности.

Во втором разделе главы приведён обзор оптических свойств этих форм углерода.

В третьем разделе изложены особенности явления оптического ограничения. Оптическое ограничение является результатом нелинейно-оптического взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом. В растворах фуллеренов и фуллеренсодержащих средах оптическое ограничение обусловлено двухфотонным поглощением. Оптическое ограничение в суспензиях УНТ по своей природе существенно отличается от ограничения в фуллереносодержащих средах и может быть объяснено нелинейным рассеянием мощного лазерного излучения на газовых пузырьках, возникающих при передаче энергии жидкости, поглощённой углеродным материалом, а также при сублимации наночастиц углерода.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальной установки, предназначенной для исследования оптического ограничения в суспензиях наночуглеродных частиц. Представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании оптического ограничения в суспензиях многостенных УНТ в воде. Образцы исследуемых суспензий многостенных УНТ в воде были получены в Институте неорганической химии, г. Новосибирск. Водные суспензии УНТ являются стабильными в течение весьма продолжительного времени (более 1 года). Исследование строения наночастиц суспензии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F подтверждает отсутствие в образце аморфного углерода и частиц стеклоуглерода. В то же время в образце практически не остаётся длинных УНТ. Большинство частиц имеет диаметр 15-20 нм и длину менее 1 мкм (рис.1).

В экспериментах по исследованию оптического ограничения в суспензиях УНТ использовалась модернизированная методика z-

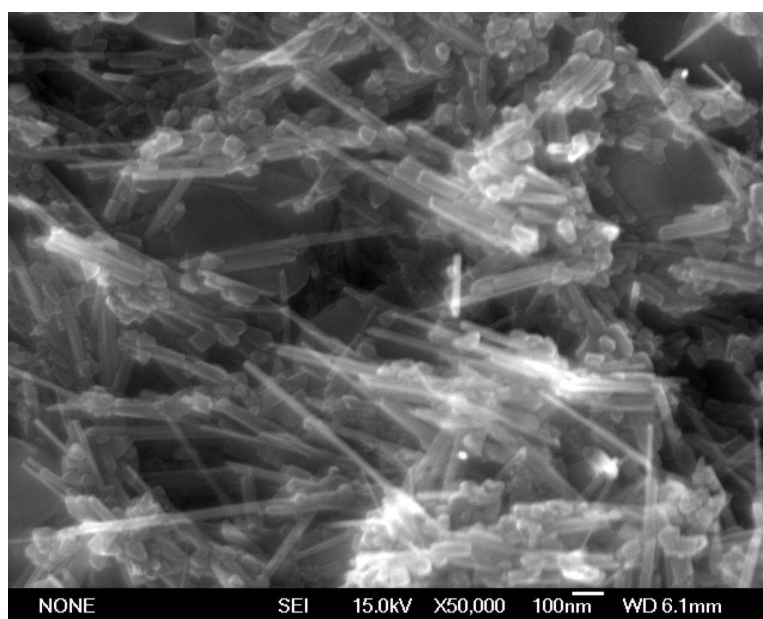


Рис.1. Микрография углеродных наночастиц исследуемой суспензии, полученная с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6700 F.

сканирования с открытой диафрагмой. Для этого использовалось излучение одномодового YAG:Nd^{3+} - лазера (длина волны $\lambda=1064$ нм) с пассивной модуляцией добротности с длительностью импульсов излучения, равной 20 нс. Лазерные импульсы генерировались с заданной частотой повторения 1 Гц. Разработанная схема эксперимента представлена на рис.2.

В экспериментах стеклянная кювета толщиной 1 мм с исследуемой суспензией сканировалась вдоль оптической оси пучка лазера вблизи фокуса

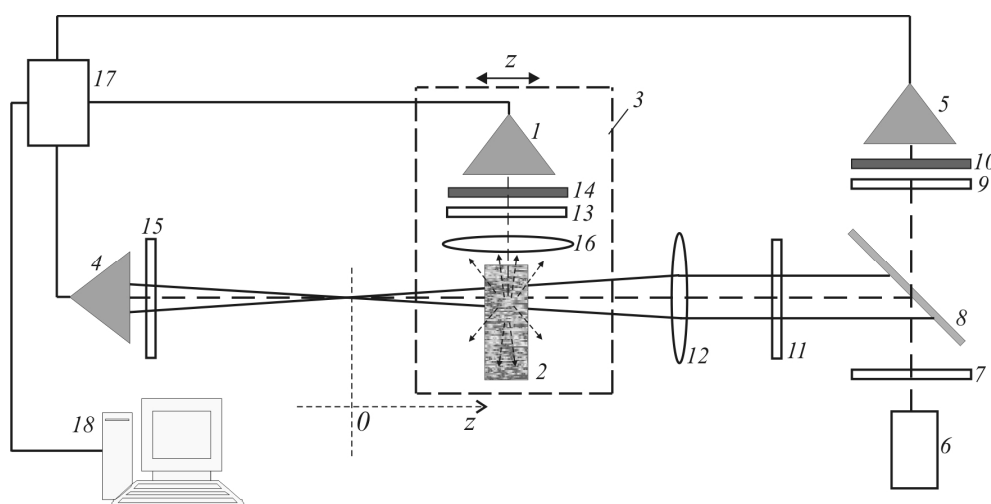


Рис.2. Схема эксперимента для модернизированного метода z-сканирования: 1, 4, 5 – фотоприёмники; 2 – кювета с исследуемой суспензией; 3 – координатный столик; 6 – источник лазерного излучения; 7, 13 – оптические фильтры типа ИКС; 8 - делительное зеркало; 9, 11, 15- нейтральные фильтры; 10, 14 - матовые стекла, 12-фокусирующая линза, 16 – коллимирующая линза, 17 – многоканальная система регистрации энергии лазерных импульсов, 18 – персональный компьютер.

собирающей линзы с фокусным расстоянием 100 мм. Энергии лазерных импульсов на входе (ε_{in}) и на выходе (ε_{out}) измерительной ветви, состоящей из собирающей линзы и оптической кюветы, измерялись с помощью фотоприёмников автоматизированной многоканальной системы регистрации лазерных импульсов. Это позволяло рассчитывать коэффициент пропускания $T = (\varepsilon_{out}/\varepsilon_{in}) \times 100\%$ кюветы с исследуемой суспензией при различных значениях координаты z кюветы относительно перетяжки пучка ($z=0$) собирающей линзы.

Для примера на рис.3а представлена зависимость коэффициента пропускания T суспензии многостенных нанотрубок от линейной координаты z кюветы относительно фокуса собирающей линзы при фиксированной энергии падающего лазерного импульса $\varepsilon_{in}=0.65$ мДж. Видно, что T существенно зависит от z . В перетяжке пучка лазера (при $z=0$), где плотность мощности излучения максимальна, коэффициент пропускания достигает минимума и примерно в 9 раз меньше значения, полученного при больших $|z|$. Из этой экспериментальной кривой можно рассчитать зависимость T от интенсивности падающего излучения I . Для этого использовано выражение, устанавливающее взаимосвязь между радиусом пучка r в точке с координатой z и радиусом его перетяжки r_0 ($r_0 = 50$ мкм) при фокусировке гауссова пучка собирающей линзой:

$$r(z) = r_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (1)$$

В результате получен график зависимости $T(I)$, представленный на рис.3б. Из этого графика можно сделать вывод о том, что оптическое ограничение начинает существенно проявляться при $I_{критич} > 10$ МВт/см².

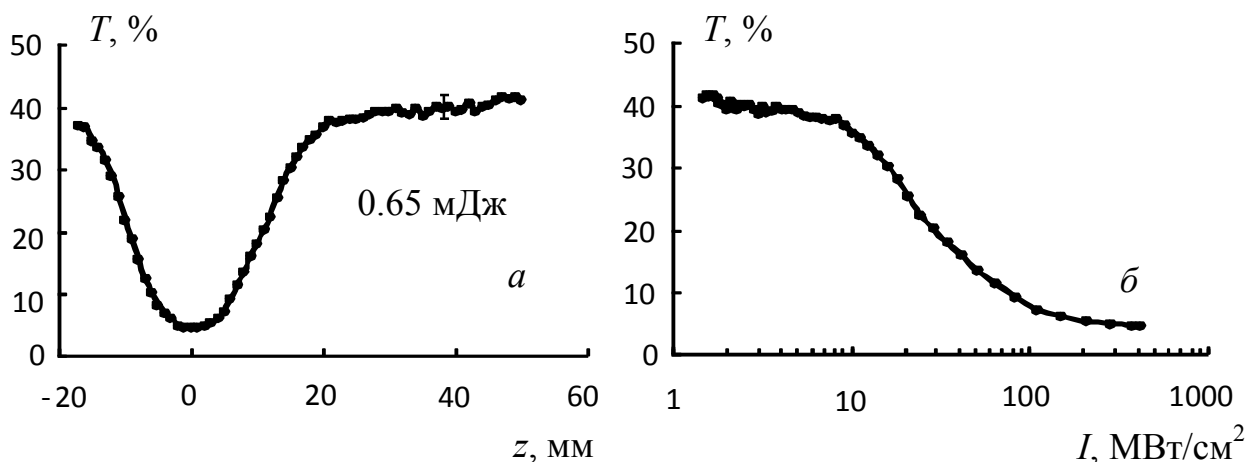


Рис.3. Зависимости коэффициента пропускания T суспензии многостенных нанотрубок от линейной координаты z кюветы относительно фокуса собирающей линзы при энергиях падающих лазерных импульсов $\varepsilon_{in}=0.65$ мДж (а) и от интенсивности излучения I (б).

Оптическое ограничение можно также исследовать в экспериментах с фиксированным значением z (например, при $z=0$), если варьировать энергию падающих лазерных импульсов. На рис.4 показаны полученные таким образом зависимости $T(\epsilon_{in})$ для суспензий с различной концентрацией многостенных УНТ. Все три представленные зависимости имеют характерный вид для среды, обладающей свойством оптического ограничения. Однако видно, что уменьшение концентрации наночастиц в суспензии приводит к увеличению линейного (исходного) коэффициента пропускания.

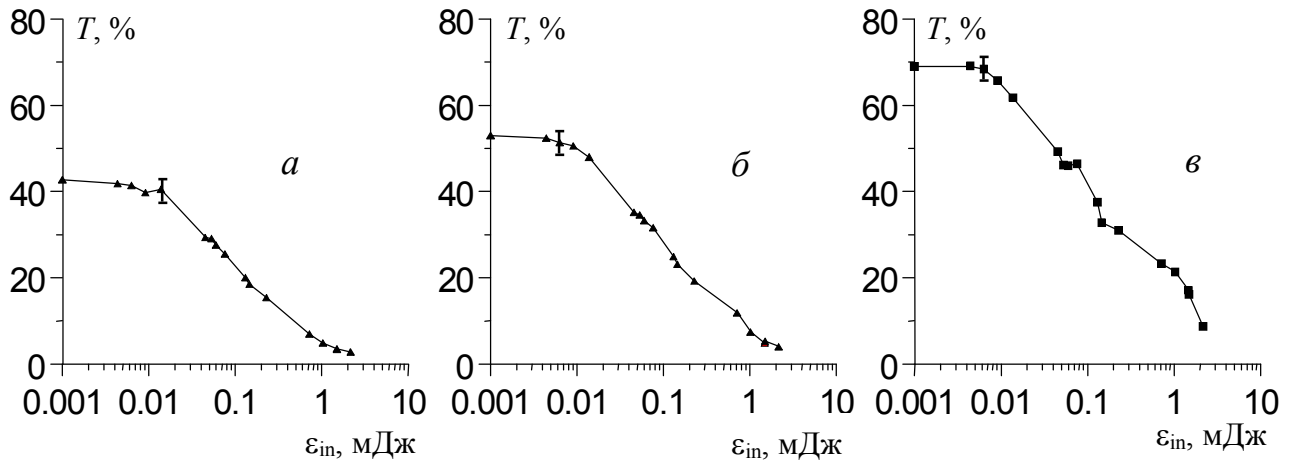


Рис.4. Зависимости коэффициента пропускания T исследуемой суспензии различной концентрации (a – 1 г/л, b – 0.75 г/л, v – 0.375 г/л) от энергии лазерных импульсов ϵ_{in} при $z=0$ (диаметр перетяжки 100 мкм).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменение концентрации многостенных УНТ в исследуемой суспензии позволяет получать нелинейные оптические фильтры, работающие в различных диапазонах оптического пропускания.

Одним из механизмов оптического ограничения в суспензиях УНТ является нелинейное рассеяние, возникающее в области взаимодействия

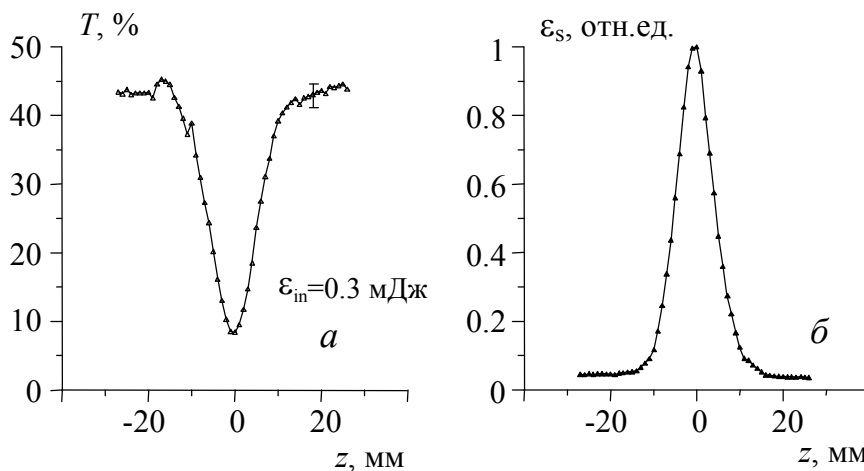


Рис.5. Зависимости коэффициента пропускания T (a) и энергии ϵ_s импульсов ($б$), рассеянных под прямым углом, от координаты z .

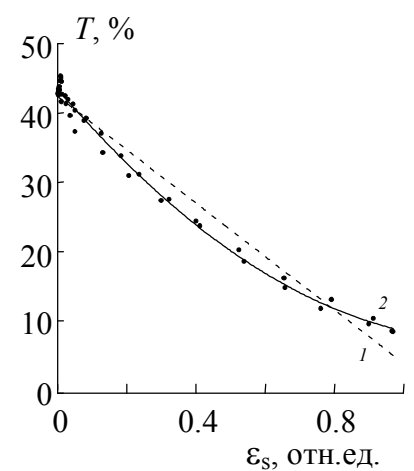


Рис.6. Зависимость коэффициента пропускания T от энергии ϵ_s импульсов лазера, рассеянных под прямым углом.

мощного лазерного излучения с суспензией. Для определения вклада нелинейного рассеяния на уменьшение коэффициента пропускания T при оптическом ограничении нами использована модернизированная схема z -сканирования, представленная на рис.2. Такая схема наряду с определением коэффициента пропускания T , позволяла синхронно измерять энергии ε_s лазерных импульсов, рассеянных под прямым углом к падающему пучку. Полученные при этом экспериментальные данные представлены на рис.5.

Для анализа экспериментальных результатов, представленных на рис.5, записан энергетический баланс для лазерных импульсов на входе и на выходе кюветы в отсутствии оптического ограничения:

$$\varepsilon_{IN} = \varepsilon_{OUT} + \varepsilon_{AB} + \varepsilon_R + \varepsilon_{RS}, \quad (2)$$

где ε_{AB} , ε_R , ε_{RS} – энергии импульса лазера, соответственно, поглощённая суспензией, отражённая от стенок кюветы и рассеянная во все стороны за счёт рэлеевского рассеяния на частицах суспензии. Тогда исходный коэффициент пропускания T_0 кюветы с исследуемой суспензией определяется следующим образом:

$$T_0 = \frac{\varepsilon_{IN} - \varepsilon_{AB} - \varepsilon_R - \varepsilon_{RS}}{\varepsilon_{IN}}. \quad (3)$$

Если предположить, что оптическое ограничение обусловлено только нелинейным рассеянием, то измеряемый коэффициент пропускания T при z -сканировании можно записать в следующем виде:

$$T = T_0 - \frac{\varepsilon_s^{4\pi}}{\varepsilon_{IN}}, \quad (4)$$

где $\varepsilon_s^{4\pi}$ – энергия импульса излучения, рассеянного в телесный угол 4π в режиме оптического ограничения, зависящая от плотности мощности, которая в свою очередь зависит от координаты z . Очевидно, что измеряемая в эксперименте в относительных единицах энергия импульсного излучения ε_s , рассеянного под прямым углом, прямо пропорциональна $\varepsilon_s^{4\pi}$. Следовательно, последнее выражение можно переписать в следующем виде:

$$T = T_0 - k\varepsilon_s, \quad (5)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

На рис.6 в координатной системе T от ε_s изображены экспериментальные точки $T(\varepsilon_s)$, полученные в соответствии с зависимостями $T(z)$ и $\varepsilon_s(z)$, представленными на рис.5. Для этого предварительно из всех значений ε_s зависимости $\varepsilon_s(z)$ был вычтен незначительный «пьедестал», обусловленный рэлеевским рассеянием. Кривые 1 и 2, показанные на рис.6, представляют собой аппроксимации экспериментальных точек линейной и квадратичной зависимостями, соответственно. Из рис.6 хорошо видно, что аппроксимация экспериментальных точек линейной зависимостью не является удовлетворительной, в то время как, квадратичная зависимость 2 хорошо описывает экспериментальные данные. Следовательно, формула (5), на качественном уровне согласующаяся с экспериментальными данными,

представленными на рис.6, не является достаточно точной. Это в свою очередь говорит о том, что оптическое ограничение происходит не только за счёт нелинейного рассеяния, но и за счёт нелинейного поглощения энергии лазерного излучения, не учтённого в формуле (4). Однако, как следует из рис.6 и формулы (5), вклад нелинейного поглощения в оптическое ограничение не является определяющим. Этот результат является важным с точки зрения дальнейшего понимания и уточнения природы оптического ограничения в суспензиях углеродных наночастиц.

Глава 3 посвящена исследованию взаимодействия мощных наносекундных лазерных импульсов ($\lambda=1064$ нм) с суспензией в N,N-диметилформамиде наночастиц УЛС, полученных из взрывных наноалмазов (НА) методом высокотемпературного отжига в вакууме (см. рис.7). Получение и аттестация УЛС проводились в Институте катализа Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) под руководством В.Л. Кузнецова.

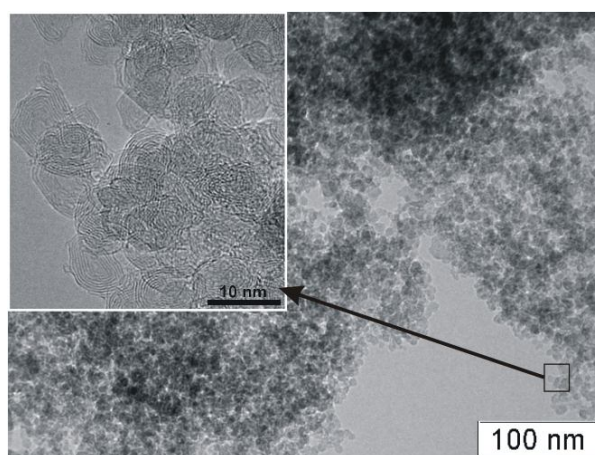


Рис.7. Электронно-микроскопические изображения исследованного образца УЛС. Тёмные контрастные линии соответствуют проекциям графитовых оболочек, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения.

Ожидалось, что в экспериментах по z -сканированию из-за оптического ограничения экспериментальные кривые $T(z)$ при любых значениях ε_{in} вблизи перетяжки пучка должны иметь минимумы. Однако эксперименты показали, что в исследуемых суспензиях наблюдается эффект лазерного просветления, при котором после определённого количества вспышек N_{cr} область суспензии, взаимодействующая с лазерным излучением, становится практически прозрачной, о чем свидетельствует кривая, представленная на рис.8а. В ходе экспериментов было установлено, что значение N_{cr} зависит от энергии импульса ε_{in} лазерного излучения на входе оптической кюветы и расстояния z . Для примера на рис.8а,б представлены зависимости $T(N)$, полученные при одном и том же значении $\varepsilon_{in}=0.5$ мДж, но при разных значениях z . Видно, что вдали от перетяжки пучка при $z=23$ мм (рис.8б) коэффициент пропускания суспензии составляет примерно 65 % и остаётся постоянным в процессе многократного воздействия лазерными импульсами.

В случае же, когда центр кюветы с исследуемой суспензией располагается в точке $z=0$, лазерные импульсы, попадающие в кювету первыми, испытывают оптическое ограничение, т.е. проходят через слой суспензии с потерей более

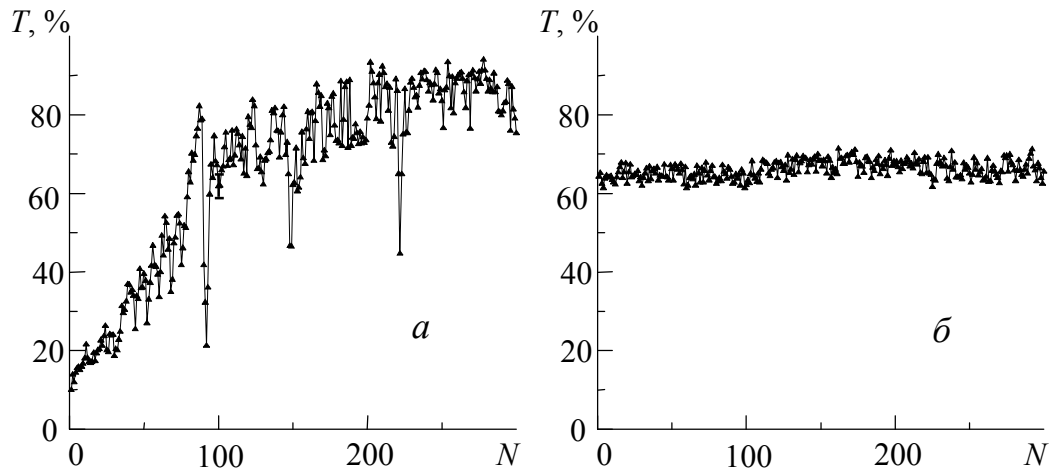


Рис.8. Коэффициент пропускания T суспензии УЛС в диметилформамиде от количества вспышек N лазера для $z=0$ (*a*) и $z=23$ (*б*) мм при фиксированной энергии импульса лазера $\varepsilon_{in}=0.5$ мДж (кварцевая кювета толщиной 1 мм).

80 % своей энергии (см. рис.8*a*). С увеличением количества вспышек лазера N коэффициент пропускания T возрастает так, что при $N>80$ оптическое ограничение сменяется просветлением и суспензия в зоне лазерного воздействия практически становится прозрачной. Таким образом, лазерное воздействие на один и тот же участок исследуемой суспензии приводит практически к полному её просветлению. Примечательно, что на рис.8*a* видны участки «провального» уменьшения T , которые после нескольких вспышек лазера снова меняются участками возрастания.

На рис.9 показано изображение просветлённого участка суспензии, образовавшегося после воздействия 900 вспышек лазера с частотой следования 1 Гц. Фотография была получена с помощью фотокамеры Canon EOS 20D с объективом для макросъёмки. Было обнаружено, что

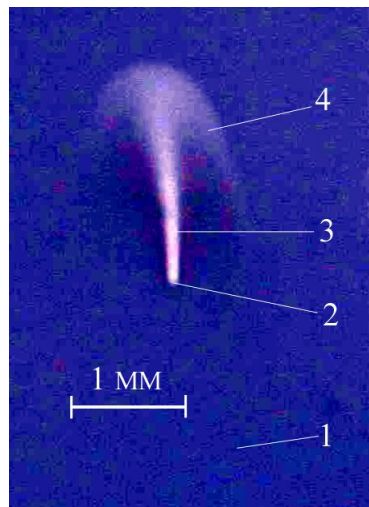


Рис.9. Изображение участка просветлённой суспензии: 1 – исследуемая суспензия, 2 – область взаимодействия сфокусированного луча с суспензией (луч лазера был направлен перпендикулярно к плоскости рисунка), 3, 4 – просветлённая часть суспензии, распространяющаяся вверх под действием тепловой конвекции.

просветлённая часть суспензии, возникающая в точке взаимодействия лазерного излучения с суспензией (точка 2) за счёт тепловой конвекции с

малой скоростью (2.2×10^{-3} мм/с) поднимается вверх и в определённый момент времени принимает форму «гриба».

Таким образом, просветлённая часть суспензии является стабильной фракцией и поэтому такое лазерное просветление существенно отличается от кратковременного просветления среды, возможного, например, в нанокристаллитах кремния, помещённых в глицерин или же в фуллеренсодержащей среде при последовательном воздействии двух лазерных импульсов. Необходимо добавить, что увеличение объема просветлённой части жидкости происходит за счёт непрерывного поступления в зону взаимодействия I необлучённой порции суспензии. Примечательно, что на определённой высоте кюветы просветлённая часть суспензии начинает расползаться во все стороны, в том числе и вниз. В соответствии с вышесказанным, провальное уменьшения T , показанные на рис.8а, можно объяснить неравномерным поступлением непросветлённой части суспензии в зону взаимодействия лазерного излучения с жидкостью.

После прекращения воздействия лазерных импульсов пропускание суспензии в области её взаимодействия с излучением будет постепенно

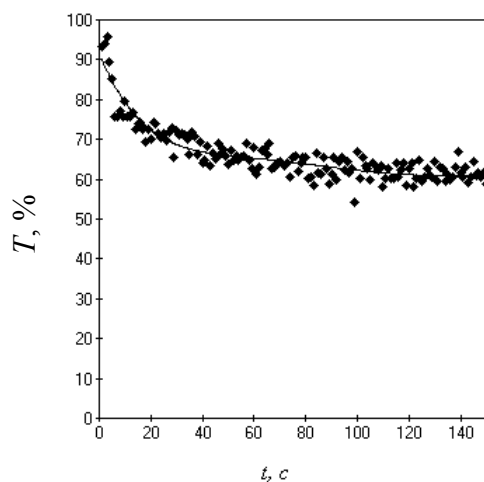


Рис.10. График релаксации наведённой оптической прозрачности.

возрастать. Рис.10 иллюстрирует кинетику этого процесса, представляющего собой самопроизвольную релаксацию светоиндуцированной прозрачности. Эта зависимость получена с использованием зондирующего лазерного излучения весьма малой мощности. Видно, что с течением времени коэффициент пропускания суспензии в зоне лазерного воздействия постепенно уменьшается. Это свидетельствует о том, что в зону лазерного воздействия медленно поступает непросветлённая часть суспензии.

Анализ полученных результатов позволяет определить приблизительные значения времени релаксации светоиндуцированной прозрачности и средней скорости тепловой конвекции. Из рис.10 видно, что при $t=0$ коэффициент пропускания $T \cong 90$ %, а при больших значениях времени ($t \rightarrow \infty$) коэффициент пропускания $T \cong 60$ %. Следовательно, за большой промежуток времени коэффициент пропускания изменяется всего на $\Delta T = 30$ %. За оценку времени релаксации условно можно принять время $\tau_{1/2}$, в течение которого коэффициент пропускания изменяется на половину ΔT . Из рис.10 определим это время, оно составляет $\tau_{1/2} \cong 20$ с. Получается, что характер изменения коэффициента пропускания кюветы с суспензией УЛС, находящейся в фокусе линзы, можно представить эпюрой на рис.11.

В начальный момент времени до лазерного воздействия пропускание кюветы находится на уровне T_2 . Такой коэффициент пропускания характерен для кюветы, находящейся вдали от фокуса линзы. В момент t_1 в кювету поступает мощный импульс лазера. Он испытывает оптическое ограничение

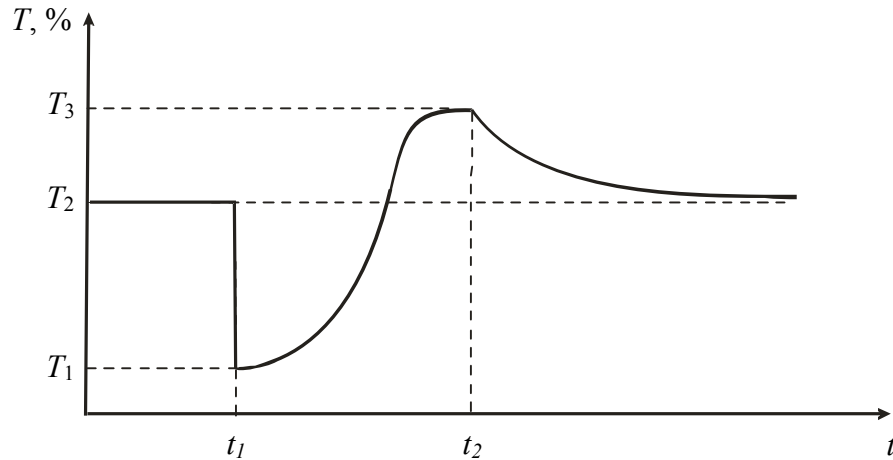


Рис.11. Диаграмма, показывающая характер изменения коэффициента пропускания T кюветы с суспензией от времени t в зоне лазерного воздействия. В интервале времени $t_1 - t_2$ происходит взаимодействие лазерных импульсов с суспензией.

в суспензии УЛС, в результате чего коэффициент пропускания T кюветы с суспензией для этого лазерного импульса резко (в течение одного импульса) уменьшается до уровня T_1 . Далее по мере поступления следующих

импульсов коэффициент пропускания начинает возрастать из-за процесса светоиндуцированной прозрачности. В результате коэффициент пропускания кюветы возрастает до уровня T_3 , причём $T_3 > T_2$.

Если в момент времени $t=t_2$ прекратить подачу лазерных импульсов, то коэффициент пропускания кюветы с суспензией будет уменьшаться с T_3 до первоначального уровня T_2 с характерным временем релаксации $\tau_{1/2}$.

Для понимания механизма лазерного просветления проведены сравнительные исследования спектра оптической плотности исходной суспензии и образовавшихся продуктов суспензии после многократного лазерного воздействия. Для этого

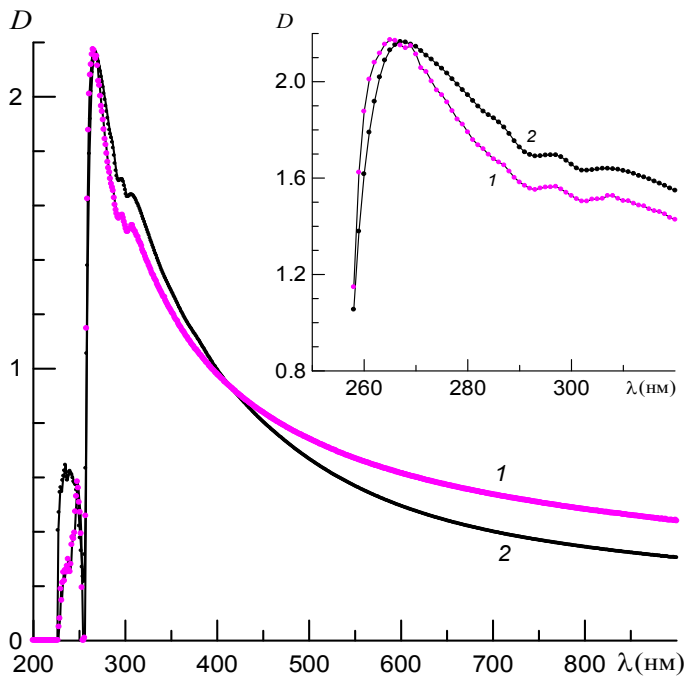


Рис.12. Зависимости оптической плотности D исходной (1) и обработанной лазерным излучением (2) суспензий УЛС в диметилформамиде от длины волны света λ (кварцевая кювета толщиной 2.09 мм).

исходная суспензия, находящаяся в оптической кювете, подвергалась воздействию сфокусированного лазерного излучения в течение продолжительного времени при постоянном перемешивании продуктов взаимодействия. Спектры поглощения полученных суспензий исследовались с помощью сканирующего двухлучевого УФ – спектрометра Lambda 650 (PerkinElmer). Полученные результаты показаны на рис.12, где кривые 1 и 2 представляют собой зависимости оптической плотности D от длины волны λ для исходной и обработанной лазерным излучением суспензии, соответственно. Следует отметить, что полоса сильного поглощения диметилформамида наблюдается при $\lambda < 260$ нм. Примечательной особенностью полученных кривых оптической плотности является то, что они имеют несколько точек пересечения. Наиболее значимой из них является точка пересечения на длине волны $\lambda_0 = 414$ нм. Как видно из рисунка, при $\lambda > \lambda_0$ кривая 1 расположена выше кривой 2 и в основном лежит ниже неё при $\lambda < \lambda_0$. Это означает, что лазерное воздействие на суспензию УЛС в диметилформамиде приводит к образованию суспензии, более прозрачной в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. В то же время образовавшаяся фракция суспензии представляет собой более поглощающую среду для света сине-фиолетовой и ультрафиолетовой областей спектра.

При исследовании оптического ограничения для предотвращения влияния эффекта лазерного просветления эксперименты проводились при энергиях импульсов лазера менее 0.1 мДж, а результаты измерений усреднялись не более чем по 5 вспышкам лазера с последующим перемешиванием суспензии. На рис.13 представлены результаты z -сканирования, полученные для двух значений энергии ε_{in} . Отметим, что плотность мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм вдали от фокуса собирающей линзы составила 0.04 МВт/см², а в перетяжке пучка ($z=0$) - 19 МВт/см². Как видно из рис.13б, в области перетяжки пучка происходит уменьшение коэффициента пропускания суспензии примерно в 2 раза.

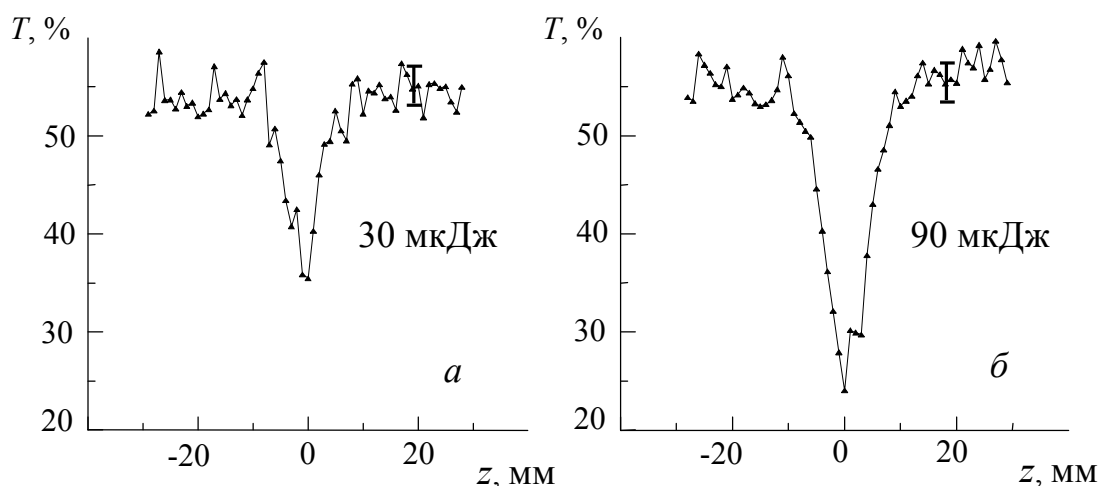


Рис.13. Экспериментальные результаты z -сканирования, полученные для исследуемой суспензии на длине волны 1064 нм и линзы с фокусным расстоянием 100 мм при $\varepsilon_{in} = 30$ мкДж (а) и 90 мкДж (б).

Таким образом, при малых плотностях мощности пучка лазера суспензии УЛС в диметилформамиде, как и водные суспензии многостенных УНТ, обладают свойством оптического ограничения мощности лазерного излучения. Однако при больших плотностях мощности оптическое ограничение в суспензиях УЛС в диметилформамиде подавляется светоиндуцированной прозрачностью.

Глава 4 диссертационной работы содержит описание разработанной и созданной экспериментальной установки и методики для получения суспензий новых наноуглеродных материалов, обладающих свойством оптического ограничения, а также результаты исследования оптического ограничения в полученных суспензиях.

Предложенный и реализованный метод получения новых углеродных наночастиц основан на процессе лазерного пиролиза трансформаторного масла, представляющего собой углеводородную жидкость, в присутствии ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. В экспериментах использовалось трансформаторное масло марок Т-1500 и ГК. Для пиролиза применялось излучение промышленного лазера «Квант-15» на длине волны 1064 нм с длительностью импульсов 3 мс. С этой целью была разработана и

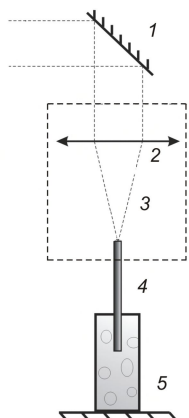


Рис.14. Фотография лазерной установки для получения углеродных наноструктур и её оптическая схема: 1 – зеркало, 2 – фокусирующая линза, 3 – юстировочное устройство, 4 – силовой световод типа «кварц-кварц», 5 – контейнер с трансформаторным маслом.

изготовлена специальная приставка к установке «Квант-15», с помощью которой излучение лазера по силовому световоду типа «кварц-кварц» с диаметром сердцевины 0.5 мм направлялось в объём исследуемого трансформаторного масла. При этом выходной торец световода находился внутри жидкости (см. рис.14), а энергия импульсного излучения на выходе световода составляла около 2.3 Дж.

В экспериментах первоначально были измерены спектры оптического пропускания исследуемых жидкостей с помощью спектрофотометра СФ-26. Для этого использовались стеклянные оптические кюветы толщиной 1 мм. Как видно из рис.15 (кривая 1), исходное трансформаторное масло марки Т-1500 практически прозрачно в диапазоне длин волн от 450 нм до 1100 нм. В диапазоне от 1100 нм до 1200 нм с увеличением λ коэффициент пропускания T заметно уменьшается. Существенное поглощение оптического излучения наблюдается при длинах волн меньших 400 нм. Добавка ферроцена в трансформаторное масло приводит к смещению левого края

полосы поглощения в красную область (рис.15, кривая 2), что связано с наличием широкой полосы поглощения ферроцена в области длины волны 450 нм. При этом красная область оптического спектра пропускания

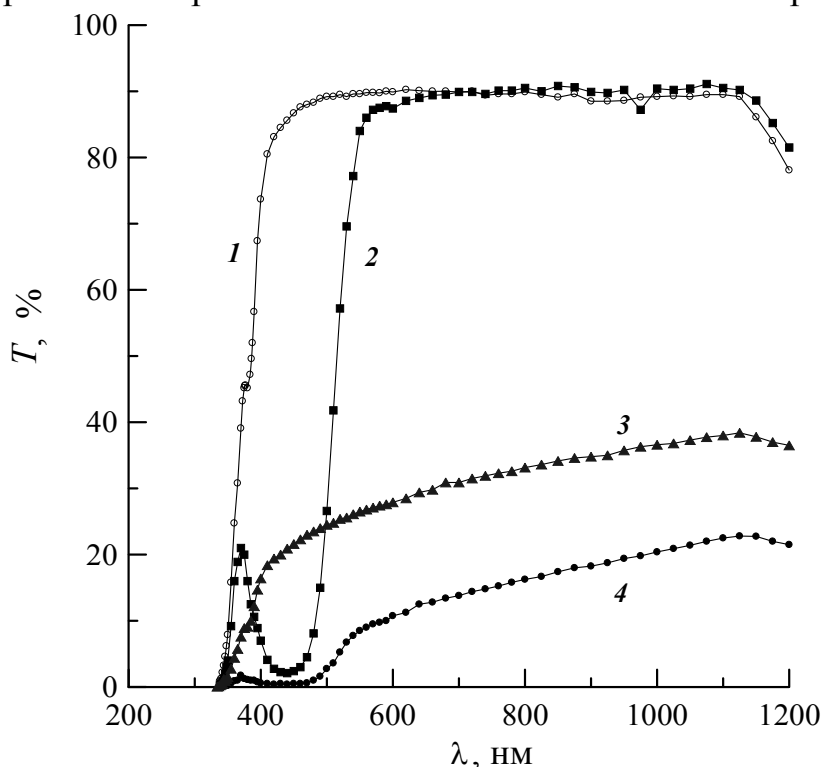


Рис.15. Зависимости коэффициентов пропускания T стеклянной кюветы толщиной 1 мм с трансформаторным маслом Т-1500 от длины волны света λ : 1 - чистое трансформаторное масло Т-1500, 2 – 5 % - раствор ферроцена в трансформаторном масле Т-1500, 3 - чистое трансформаторное масло Т-1500 после воздействия 350 импульсов лазера, 4 – 5 % - раствор ферроцена в трансформаторном масле Т-1500 после воздействия 100 импульсов лазера.

практически не изменяется.

Наши эксперименты показали, что взаимодействие каждого импульса лазера с трансформаторным маслом сопровождается выделением некоторой порции газообразного вещества и углеродного материала в виде небольшого сгустка, приводящего к уменьшению коэффициента пропускания жидкости. По мере нарастания количества вспышек эффективность разложения масла за каждый последующий лазерный импульс возрастала, что визуально выражалось в увеличении количества образующегося углеродного материала и коэффициента поглощения жидкости. При прочих равных условиях разложение трансформаторного масла марки ГК происходило эффективнее, чем марки Т-1500. Было установлено, что при добавке ферроцена эффективность разложения жидкости также возрастала. Примечательно, что коэффициенты пропускания исходного масла Т-1500 и его раствора с ферроценом практически не зависят от длины волны в диапазоне от 600 нм до 1100 нм (рис.15, кривые 1, 2). Продукты лазерного пиролиза имеют другие оптические характеристики. В указанном диапазоне длин волн коэффициент пропускания масла после лазерного пиролиза монотонно увеличивается с увеличением длины волны (рис.15, кривые 3 и 4). Необходимо отметить, что

похожие оптические спектры пропускания имеют суспензии углеродных нанотрубок в воде.

Для электронно-микроскопического исследования образцы углеродных наночастиц были выделены из раствора трансформаторного масла путём осаждения в диэтиловом эфире $(C_2H_5)_2O$ и фильтровании с промывкой эфиром. На рис.16 представлены микрографии наночастиц, образовавшихся в результате облучения кюветы с чистым трансформаторным маслом Т-1500 (а) и при добавке в масло 5 % ферроцена (б). Электронно-микроскопическое исследование было проведено на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 100С, имеющем разрешающую способность 5 Å. В обоих образцах наночастицы с характерным размером около 50 нм объединены в агломераты с размером около 0.5 мкм. Наночастицы имеют сложную и оригинальную структуру, обусловленную особенностями их синтеза. При быстром разогреве масла до температуры пиролиза углеродные атомы образуют наиболее термодинамически стабильную форму углерода – графитовые слои. Однако в силу ограниченной диффузии и в условиях высоких градиентов температур образование графитовых слоёв на периферии частицы и во внутренней части идёт по-разному. На поверхности наночастиц образуется замкнутый обобщённый слой толщиной от 5 до 10 нм. В формировании такой оболочки участвует 15-30 графитовых слоёв. Внутренняя часть наночастиц состоит также из графитовых слоистых структур, но существенно более тонких, чем внешняя оболочка. Электронно-микроскопические измерения показывают, что эти внутренние слои состоят преимущественно из 1-5 графитовых слоёв. Добавка в масло 5% ферроцена существенно не изменила морфологию углеродных наночастиц. Однако электронно-микроскопическое исследование (рис.16б) выявило на поверхности углеродных частиц наличие кластеров железа размером около 5 нм. Наночастицы железа равномерно распределены по поверхности графитовых слоёв.

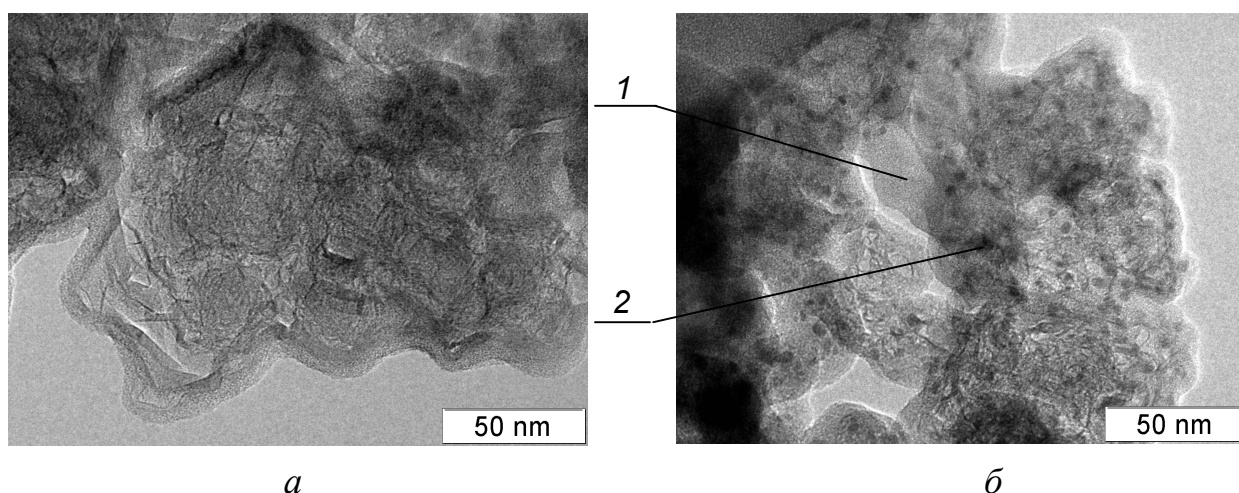


Рис.16. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц, полученных при лазерном пиролизе чистого трансформаторного масла Т-1500 (а) и в присутствии 5 % ферроцена (б): 1- наночастицы углерода, 2- наночастицы железа.

Оптическое ограничение в продуктах лазерного пиролиза трансформаторного масла исследовалось стандартной методикой z -сканирования с открытой диафрагмой (см. рис.2) на длине волны первой (1064 нм) и второй гармоник (532 нм) YAG-Nd³⁺- лазера. Эксперименты по z -сканированию проводились по прошествии нескольких суток после заполнения оптической кюветы трансформаторным маслом, обработанным лазерным излучением в присутствии ферроцена. В течение этого времени наиболее крупные частицы углеродного материала успевали осесть на дно кюветы. Результаты экспериментов по z -сканированию представлены на рис.17.

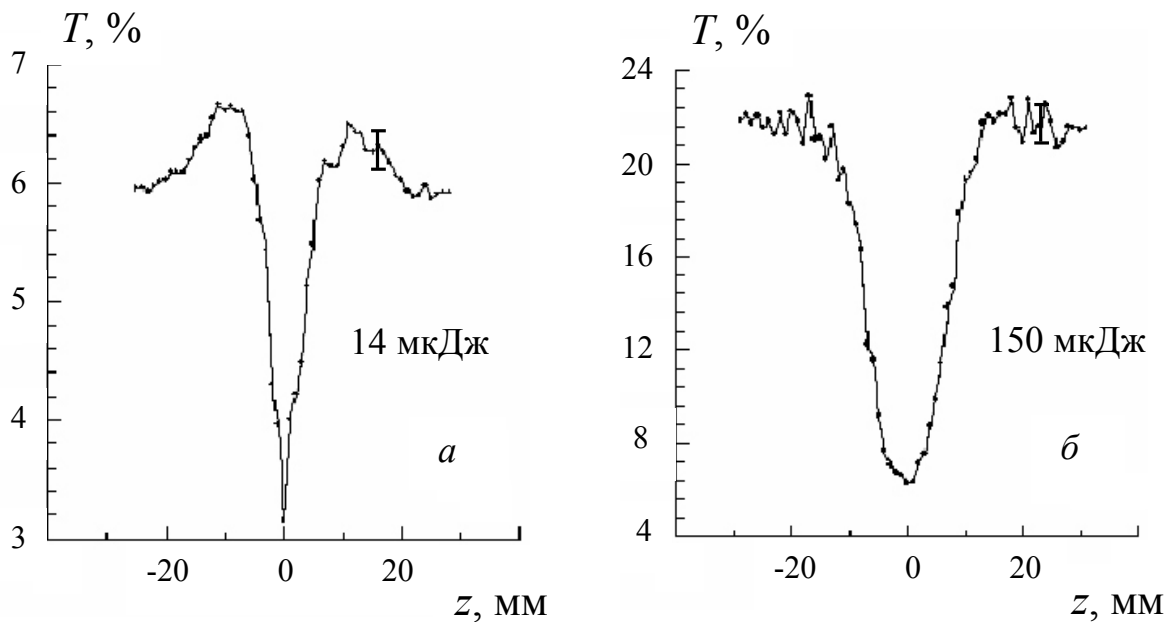


Рис.17. Экспериментальные результаты z -сканирования, полученные для кюветы с исследуемой жидкостью: *а* - длина волны излучения лазера 532 нм, энергия лазерных импульсов $\epsilon_{in}=14$ мкДж, *б* - длина волны излучения лазера 1064 нм, энергия лазерных импульсов $\epsilon_{in}=150$ мкДж.

Графики, представленные на этом рисунке, наглядно демонстрируют, что подвергнутое лазерному пиролизу в присутствии ферроцена трансформаторное масло марок Т-1500 и ГК с толщиной слоя 1 мм имеет коэффициент пропускания, зависящий от плотности мощности света, т.е. обладает свойством оптического ограничения импульсной лазерной мощности. Механизмом, ответственным за оптическое ограничение в водных суспензиях углеродных нанотрубок, является нелинейное рассеяние света на газовых пузырьках, возникающих в жидкости, в основном, за счёт лазерной сублимации углеродного материала. В продуктах лазерного пиролиза трансформаторного масла образование газовых пузырьков в поле наносекундных лазерных импульсов может возникать и в результате дополнительного разложения трансформаторного масла из-за частичного поглощения жидкой средой энергии проходящего лазерного импульса. Этот процесс может приводить к образованию дополнительного количества

углеродного материала, увеличивающего коэффициент поглощения лазерной мощности. Это означает, что оптическое ограничение в продуктах лазерного пиролиза трансформаторного масла имеет свои интересные особенности.

Основные выводы диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Произведена модернизация метода z-сканирования для определения влияния нелинейного рассеяния на оптическое ограничение в суспензиях наноуглеродных частиц. С применением модернизированного метода показано, что оптическое ограничение в водной суспензии очищенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом электродугового испарения графита, обусловлено нелинейным рассеянием. Установлено, что вклад нелинейного поглощения в оптическое ограничение является незначительным.
2. Обнаружен эффект светоиндуцированного просветления суспензии углеродных частиц с луковичной структурой, полученных высокотемпературным отжигом из взрывных наноалмазов, в диметилформамиде. Показано, что просветлённая часть суспензии представляет собой стабильную с течением времени фракцию, имеющую существенно меньший коэффициент экстинкции в видимой и ближней инфракрасной областях оптического спектра, чем исходная суспензия.
3. Показано, что для наносекундных лазерных импульсов при плотностях мощности излучения более 300 МВт/см^2 на длине волны 1064 нм оптическое ограничение в суспензиях углерода с луковичной структурой в диметилформамиде подавляется светоиндуцированным просветлением.
4. На основе промышленной установки «Квант-15», генерирующей лазерные импульсы миллисекундной длительности на длине волны 1064 нм разработана и создана оригинальная экспериментальная установка, позволяющая методом лазерного пиролиза получать из трансформаторного масла в присутствии 5 % ферроцена наноразмерные углеродные частицы квазисферической формы, имеющие сложную структуру и содержащие наноразмерные частицы железа характерного размера 5 нм.
5. Установлено, что продукты лазерного пиролиза трансформаторного масла имеют спектр поглощения, существенно отличающийся от спектра поглощения исходных жидкостей и обладают свойством оптического ограничения для наносекундных лазерных импульсов в широком диапазоне длин волн. Показано, что при увеличении плотности мощности лазерного излучения с 0.2 МВт/см^2 до 40 МВт/см^2 на длине волны 1064 нм коэффициент оптического пропускания продуктов лазерного пиролиза в кювете толщиной 1 мм уменьшается более чем в 3 раза.

Основные публикации по теме диссертации

1. Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Могилёва Т.Н., Окотруб А.В., Шляхова Е.В., Абросимов О.Г. Оптическое ограничение в наноразмерных продуктах лазерного пиролиза диэлектрической жидкости // Письма в ЖТФ. - 2007. - Т. 33. - Вып. 6. - С. 41-48.
2. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилёва Т.Н., Окотруб А.В., Шляхова Е.В., Абросимов О.Г. Лазерный синтез наноуглеродных частиц в трансформаторном масле // Нанотехника. - 2007. - № 3 (11). - С. 24-30.
3. Михеев Г.М., Булатов Д.Л., Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И. Оптическое ограничение в суспензии наноуглеродных частиц луковичной структуры в диметилформамиде // Химическая физика и мезоскопия. - 2008. - Т. 10. - № 1. - С. 68-71.
4. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилёва Т.Н., Мосеенков С.И., Ищенко А.В. Светоиндуцированная прозрачность суспензии наноуглеродных частиц луковичной структуры // Письма в ЖТФ. - 2009. - Т. 35. - Вып. 4. - С. 21-29.
5. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилёва Т.Н., Мосеенков С.И., Ищенко А.В. Оптическое ограничение и просветление в суспензии углеродных наночастиц с луковичной структурой // Квантовая электроника. - 2009. - Т. 39. - Вып. 4. - С. 342-346.
6. Mikheev G.M., Bulatov D.L., Mogileva T.N., Okotrub A.V., Shlyakhova E.V., Abrosimov O.G. Production of carbon nanoparticles by laser pyrolysis of dielectric liquid // Proceedings of the International Conference and Symposium «ILLA/LTL 2006». - Smolyan, Bulgaria. - 2006. - P. 411-419.
7. Булатов Д.Л., Окотруб А.В., Михеев Г.М. Оптическое ограничение лазерного излучения в коллоидном водном растворе многостенных углеродных нанотрубок // Сборник трудов конференции «Нанотехнологии и наноматериалы: Школа-семинар КоМУ-2005». - г. Ижевск. - 2005. - С. 13.
8. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилёва Т.Н., Окотруб А.В., Шляхова Е.В., Абросимов О.Г. Получение наноуглеродных частиц из трансформаторного масла методом лазерного пиролиза // Сборник трудов Шестой конференции молодых учёных «КоМУ-2006». - г. Ижевск. - 2006. - С. 10-11.
9. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Окотруб А.В., Балобанов А.В. Формы импульсов лазерного излучения при оптическом ограничении в водных растворах многостенных углеродных нанотрубок // Сборник трудов III Научно-практической конференции «Проблемы механики и материаловедения». - г. Ижевск. - 2006. - С. 26-27.
10. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилёва Т.Н., Окотруб А.В., Шляхова Е.В., Абросимов О.Г. Лазерный синтез наноуглеродных частиц в трансформаторном масле // Сборник трудов научно-

- практической конференции «Нанотехнологии - производству 2006». - г. Фрязино. - 2006. - С. 80-81.
11. Mikheev G.M., Bulatov D.L., Mogileva T.N., Okotrub A.V. Modification of a laser pulse shape at optical limiting in multi-wall carbon nanotube suspensions // Thesis of International Conference «ICONO/LAT 2007». - Minsk. - 2007. - P. 89.
 12. Kuznetsov V.L., Mikheev G.M., Bulatov D.L., Mogileva T.N., Moseenkov S.I. Confinement of optical limiting of onion-like carbon by laser induced optical bleaching in N,N-dimethylformamide // Thesis of Third International Symposium «Detonation Nanodiamond: Technology, properties and applications». - St. Petersburg. – 2008. – P. 79.
 13. Mikheev G.M., Kuznetsov V.L., Bulatov D.L., Mogileva T.N., Moseenkov S.I. Optical switch based on onion like carbon suspension // Thesis of International Conference «Laser Optics 2008». - St. Petersburg. - 2009. - P. 66.
 14. Булатов Д.Л., Михеев Г.М., Могилёва Т.Н., Окотруб А.В. О поляризации рассеянного излучения при оптическом ограничении в водной суспензии углеродных нанотрубок // Сборник трудов Второй всероссийской конференции с Интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии». - г. Ижевск. - 2009. - С. 21.

Подписано в печать «11» января 2010г. Формат 60x84/16
Бумага «Mondi». Печать офсетная усл. печ. л. 1,0.
Тираж 100 экз.
Типография ИПМ УрО РАН
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34.
Лицензия на издательскую деятельность
ИД № 04847 от 24.05.2001.