

В.А. Светличный, Т.И. Изаак, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер

Ограничение мощности лазерного излучения неорганическими наночастицами

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

Представлены результаты измерения нелинейного поглощения растворов неорганических нано-, субмикронных и микронных частиц различного химического состава: металлических (платина, алюминий), полупроводниковых, диэлектрических при возбуждении излучением Nd-YAG-лазера (на длине волны 1064 и 532 нм) наносекундной длительности. Проведено сравнение лимитирующих свойств материалов.

Предложены недорогие и эффективные среды на основе Al для широкополосных лимитеров мощности лазерного излучения.

Введение

Интенсивное развитие лазерной техники и лазерных технологий создало проблему защиты от поражающего действия лазерного излучения. В первую очередь это относится к защите глаз и оптических сенсоров [1].

Для ограничения мощности лазерного излучения используются разные материалы, имеющие различные механизмы нелинейного ослабления. Лучшие характеристики получены в настоящее время для лимитеров мощности оптического излучения на основе сложных органических соединений [2]. Они имеют большой коэффициент ослабления, высокую скорость и достаточно низкие пороги срабатывания. Механизм действия этих лимитеров — перепоглощение в канале синглетных или триплетных состояний или двухфотонное и ступенчатое поглощение [3, 4]. Основные недостатки этих лимитеров — спектральная селективность действия и фотодеструкция органических молекул в процессе облучения.

В последнее время возник интерес к созданию лимитеров на основе неорганических наноразмерных материалов. Первые результаты говорят о перспективности использования наночастиц для задач ограничения оптической мощности. К настоящему времени исследованы нелинейные оптические свойства различных коллоидных систем, содержащих металлические, полупроводниковые и диэлектрические частицы различных размеров и химического состава. Исследования показали, что величина нелинейности зависит от размера и от материала частицы [5].

До сих пор нет полного понимания механизмов ограничения оптической мощности наночастицами. Это связано с рядом причин, например с полидисперсностью систем, когда в частицах разных размеров реализуются различные нелинейные механизмы. Еще одна причина — одновременное действие различных механизмов ограничения оптической мощности, причем их действие может иметь и синергетический эффект, усиливая друг друга [6].

Цель настоящей работы — создание устойчивых дисперсий на основе наноразмерных частиц (НРЧ), субмикронных и микронных размеров частиц (МРЧ) металлов, полупроводников и диэлектриков, которые могут быть использованы в качестве оптических лимитеров.

Получение и стабилизация нано- и субмикроразмерных частиц

Наноразмерные частицы платины были синтезированы восстановлением гексахлорплатиновой кислоты (H_2PtCl_6) тетрагидроборатом натрия в пропиленкарбонате (ПК) в присутствии цитрата натрия. В результате образовывалась устойчивая коллоидная система наночастиц платины в ПК. Агрегативная устойчивость объясняется в первую очередь наличием у НРЧ одноименных зарядов, что мешает им соединяться в более крупные агрегаты. Появление таких зарядов связано с адсорбцией цитрат-ионов на поверхности НРЧ.

Субмикронные и микронные частицы полупроводников и диэлектриков, таких как оксид олова, легированный сурьмой (АТО), и гидроксид индия, легированный оловом (ІТНО), были синтезированы отдельно золь-гель-методом в Сибирском физико-техническом институте и предоставлены Т.Д. Малиновской и Ю.П. Егоровым. В качестве способа редиспергирования порошковых образцов была выбрана обработка ультразвуком.

МРЧ алюминия, покрытые слоем оксида алюминия (около 1,5 нм), были синтезированы электро взрывом. Для стабилизации частиц АТО, ІТНО и Al был использован поливинилпирролидон (ПВП) (ММ = 55 000), способный адсорбироваться на поверхности частиц различной природы и сохранять их агрегативную стабильность. ПВП обеспечивает стерическую стабилизацию НРЧ. В результате такой стабилизации вокруг частицы появляется предохраняющий барьер, представляющий собой сплошной слой сольватных полимерных цепей.

Линейное поглощение сред, содержащих НРЧ и МРЧ

На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов НРЧ платины, алюминия и оксида олова, легированного сурьмой.

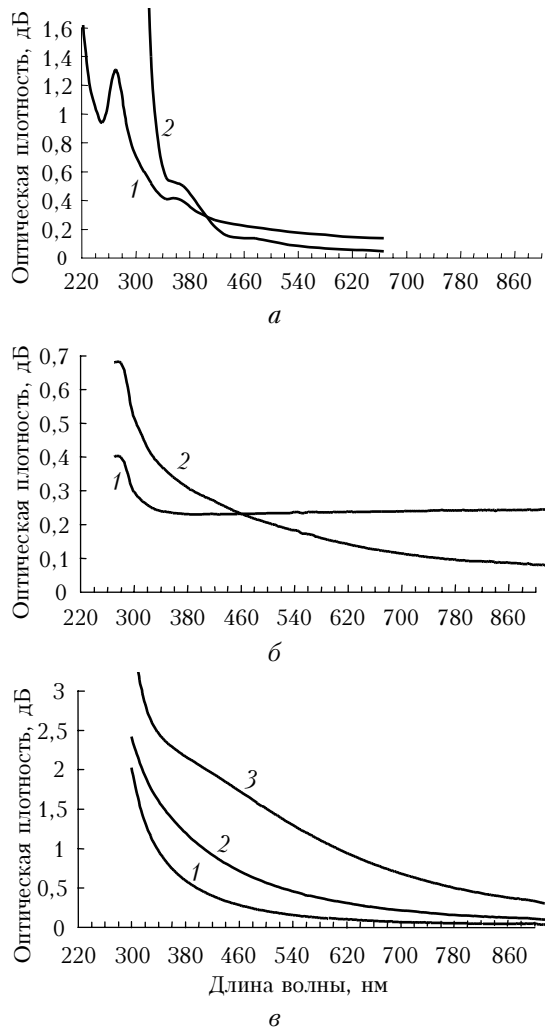


Рис. 1. Спектры поглощения дисперсий с НРЧ: *а* – платина, размер частиц: 1 – до 10 нм, 2 – до 100 нм; *б* – алюминий, размер частиц: 1 – до 600 нм; 2 – от 2600 нм; *в* – АТО, размер частиц: 1 – от 200 до 400 нм; 2 – от 200 до 400 нм (с включением микронных частиц до 2% по массе); 3 – от 400 до 1050 нм (с включением микронных частиц до 10% по массе)

Самые малые размеры из исследованных материалов имеют частицы платины (до 10 и 100 нм), что обусловлено методикой их получения. В спектре поглощения (рис. 1, *а*) можно видеть характерные пики поглощения на 270, 360 и 480 нм, которые принадлежат комплексному иону платины (270 нм) и продуктам реакции (360 и 480 нм). Это говорит о том, что в ПК, в отличие от воды, реакция восстановления не идет до конца даже при нагревании. Плазмонный пик поглощения наночастиц платины находится в районе 215 нм [7] и не представлен в спектре.

Порошки АТО и алюминия, полученные зольгель- и электровзрывным методами соответственно, содержат более крупные частицы разных размеров. Для уменьшения их полидисперсности проводилось фракционирование частиц с помощью седиментации и центрифугирования исходных дисперсий в этиловом спирте. Спектры поглощения для растворов, содержащих частицы алюминия и АТО, представлены на рис. 1, *б, в*. Стоит отметить, что в дисперсиях АТО кроме частиц указанных размеров присутствуют и более крупные частицы. Так, гидродинамический анализ показал, что в исследованных дисперсиях АТО присутствовало незначительное количество частиц размерами 40 и даже 100–110 мкм.

Общие закономерности, наблюдаемые для исследованных дисперсий, – плавное уменьшение их оптической плотности с увеличением длины волны возбуждения. Длинноволновое поглощение также уменьшается при уменьшении размеров частиц. Это связано с уменьшением влияния рэлеевского рассеяния на мелких (меньше длины волны возбуждающего света) частицах.

Результаты исследования нелинейного поглощения нано- и субмикроразмерных частиц

Нелинейное поглощение коллоидных дисперсий исследовалось на установке, представленной на рис. 2.

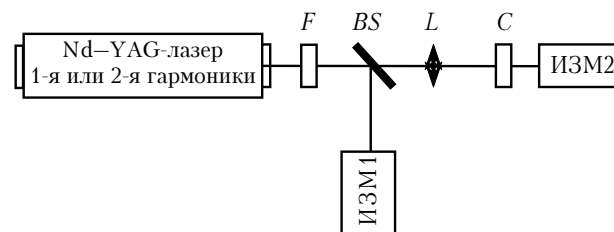


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования зависимости пропускания среды от плотности мощности возбуждающего излучения: *F* – нейтральные светофильтры; *BS* – светоделительная пластинка; *L* – линза; *C* – кювета с исследуемым раствором; ИЗМ1, 2 – пироэлектрические приемники ED-100А

Излучение импульсного Nd-YAG-лазера (1064 или 532 нм, 15 нс, 100 мДж) фокусировалось сферической линзой $F = 500$ мм на кювету с исследуемым раствором длиной 5 мм. Прошедшее излучение регистрировалось пироэлектрическим приемником ED-100А. Диаметр приемника составлял 5 мм и превосходил диаметр пучка в 2 раза. Максимальная плотность мощности падающего на раствор излучения составляла 300 МВт/см^2 , ослабление излучения осуществлялось при помощи неселективных светофильтров.

Результаты исследования зависимости пропускания дисперсий от плотности мощности лазерного излучения, падающего на среду, представлены на рис. 3, 4. Наиболее интенсивное ослабление демонстрируют дисперсии с НРЧ платины.

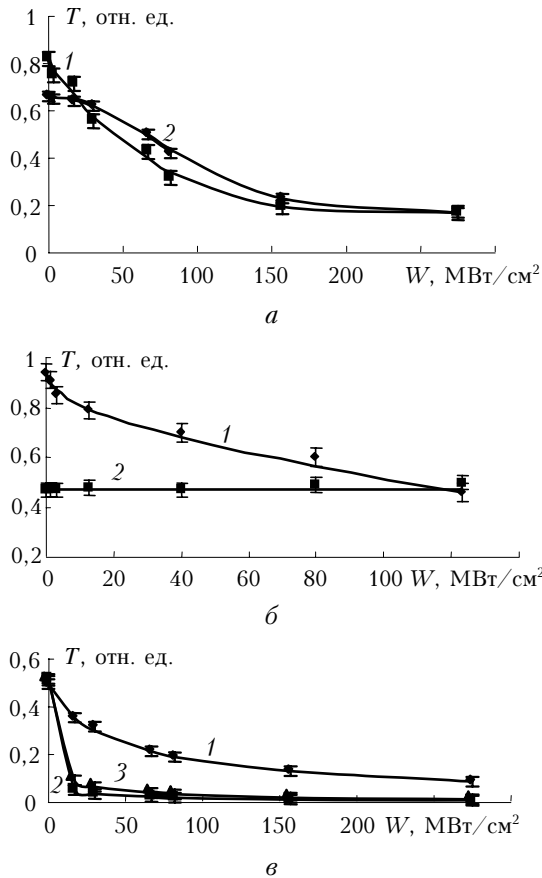


Рис. 3. Зависимость пропускания исследуемых нелинейных сред на основе платины от плотности мощности возбуждения: *а* – возбуждение 532 нм, *1* – НРЧ до 10 нм, *2* – НРЧ до 100 нм; *б* – возбуждение 1064 нм: *1* – НРЧ до 10 нм; *2* – НРЧ до 100 нм; *в* – возбуждение 532 нм: *1* – НРЧ до 10 нм; *2* – краситель ПК792; *3* – смесь 1:1 сред *1* и *2*

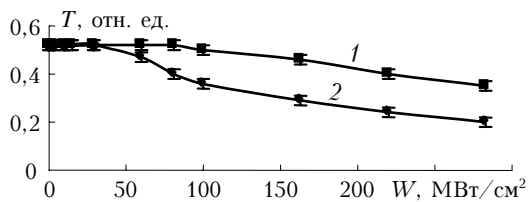


Рис. 4. Зависимость пропускания исследуемых нелинейных сред на основе АТО от плотности мощности возбуждения. Возбуждение 532 нм, размер частиц: *1* – до 200 до 400 нм; *2* – от 400 до 1050 нм (с включением микронных частиц до 10% по массе)

На рис. 3, *а*, *б* приведены зависимости пропускания дисперсии платины различных размеров от плотности мощности возбуждения на длинах волн 532 и 1064 нм. Дисперсия с более мелкими частицами обладает большим нелинейным поглощением. На длине волны возбуждения 532 нм для дисперсии с размером частиц до 10 нм и начальным пропусканием 82% при плотности мощности возбуждения 100 МВт/см² коэффициент ослабления KO_W , равный отношению линейного пропускания на дли-

не волны возбуждения к пропусканию при данной плотности мощности KO_{100} , составляет 2,7, а при максимальной плотности мощности 270 МВт/см² $KO_{270} = 5$. При уменьшении пропускания до 50% $KO_{270} = 6$, а при 38% – 8,2. На длине волны 1064 нм ослабление менее значительно: при начальном пропускании 94% и плотности мощности возбуждения 120 МВт/см² $KO_{120} = 2$.

Для частиц платины размерами до 100 нм нелинейное поглощение гораздо слабее. Так, на длине волны возбуждения 532 нм при плотности мощности возбуждения 270 МВт/см² и начальном пропускании дисперсии 66% $KO_{270} = 3,9$ (для частиц менее 10 нм при $T_0 = 82\%$ $KO_{270} = 5$). Частицы платины размерами до 100 нм (см. рис. 3, *б*) не ограничивают излучение с длиной волны 1064 нм (измерено до плотностей мощности 120 МВт/см²).

На рис. 3, *в* приведены зависимости пропускания дисперсии НРЧ (до 10 нм) платины от плотности мощности возбуждения в сравнении с раствором полиметинового красителя, ограничивающего мощность лазерного излучения по механизму обратного насыщенного поглощения (перепоглощения в канале синглетных состояний) и изученного нами ранее [2, 8]. Начальное пропускание в обоих случаях составляло 50%.

Из рис. 3, *в* видно, что краситель обладает большим нелинейным поглощением, особенно в области низких интенсивностей. При увеличении плотности мощности возбуждения эта разница уменьшается, поскольку для красителя начинается насыщение поглощения. Среды на основе неорганических наночастиц можно использовать совместно с растворами органических красителей. При этом красители, обладающие низким порогом, будут работать при малых интенсивностях накачки, а НРЧ – при больших интенсивностях, что может значительно увеличить динамический диапазон оптического лимитера.

На рис. 3, *в* (кривая *3*) приведены результаты для смеси (1:1) раствора красителя и дисперсии НРЧ платины.

Нам представляется перспективным исследование нелинейного поглощения таких систем при плотностях мощности возбуждения больше 300 МВт/см², поскольку кроме процессов нелинейного рассеяния на НРЧ будет присутствовать и многофотонное поглощение наночастиц. Интересен также случай, когда молекулы красителя будут адсорбированы на поверхности стабилизированных НРЧ.

На рис. 4 приведены кривые зависимости $T(W)$ для дисперсий АТО. Частицы имеют размеры от 200 нм и выше. Здесь наблюдается иная зависимость по сравнению с НРЧ платины – среда с более крупными частицами ограничивает лазерное излучение лучше, чем среда с частицами меньшего размера. В общем случае лимитирующий эффект дисперсий АТО меньше, чем у дисперсий платины. Так, для АТО с начальным пропусканием 52% $KO_{280} = 1,5$ для частиц от 200 до 400 нм и 2,6 для частиц крупнее 400 нм.

Аналогичная дисперсиям НРЧ платины зависимость лимитирующей способности среды от размера частиц наблюдается для алюминия — частицы меньших размеров (до 600 нм) ограничивают лазерное излучение лучше, чем частицы размерами больше 2600 нм (рис. 5). Лучшие результаты по сравнению с другими исследованными нами средами получены для дисперсий с алюминием. При плотности мощности возбуждения 100 МВт/см^2 $\text{KO}_{100} = 4$ для частиц размерами более 2600 нм и 5 для частиц размерами менее 600 нм. При плотности мощности возбуждения 220 МВт/см^2 KO_{220} достигает соответственно 8,4 и 10, что приближается к результатам, полученным для лимитеров на основе растворов органических красителей [2].

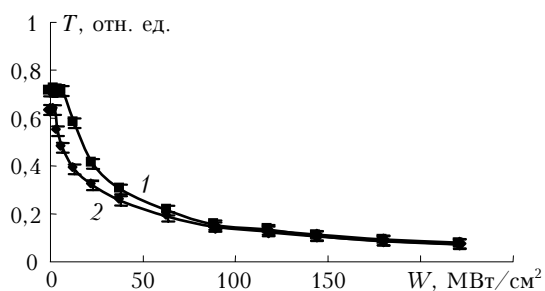


Рис. 5. Зависимость пропускания исследуемых нелинейных сред на основе алюминия от плотности мощности возбуждения. Возбуждение 532 нм, размер частиц: 1 — до 600 нм, 2 — от 2600 нм

Дисперсии с МРЧ ИТНО (распределение по размерам, аналогичное АТО) практически не обладают лимитирующим эффектом на длине волны 532 нм до плотности мощности возбуждения 300 МВт/см^2 .

Заключение

1. Обнаружено, что нелинейное поглощение МРЧ полупроводников проявляется слабее, чем у платины и алюминия. Наночастицы алюминия обладают наилучшими лимитирующими свойствами. Показано, что нелинейные оптические свойства зависят от размера частиц и от природы нанокристаллического материала. Для наночастиц металлов с увеличением размера частиц наблюдалось уменьшение нелинейного поглощения, для полупроводниковых частиц АТО наблюдалась обратная зависимость. Диэлектрические МРЧ ИТНО не ограничивают мощность излучения второй гармоники Nd-YAG-лазера.

2. Когда частицы имеют размер много меньше длины волны видимого света (от одного до нескольких десятков нанометров), обычное рэлеевское рассеивание на них практически отсутствует и среда по своим оптическим свойствам больше напоминает истинные растворы. В этом случае первичным механизмом лимитирования, вероятно, будет межзонное фононное поглощение, которое у исследованных материалов лежит в синей и ближней ультрафиоле-

товых областях спектра вследствие двухфотонных или ступенчатых переходов (через примесные уровни) в поле интенсивных световых волн. Этот механизм должен сильнее проявляться для более мелких частиц, так как их количество в среде будет значительно больше при одинаковом линейном поглощении. Такой механизм, вероятно, может реализовываться в нашем случае для наночастиц платины и частично для алюминия.

Первичное многофотонное поглощение вызывает локальные неоднородности показателя преломления, мелкоразмерные тепловые неоднородности в среде, что в дальнейшем увеличивает лимитирующий эффект. В момент ослабления лазерного излучения в среду выделяется огромное количество тепла — более 1 Дж/см^3 , что приводит к вскипанию растворов (это визуально наблюдается в процессе эксперимента) и эффекту слипания или дробления НРЧ. Поэтому желательно увеличивать оптический путь в среде, уменьшая концентрацию частиц. Для частиц больших размеров (сотни нанометров) основным механизмом ослабления лазерного излучения, вероятно, является нелинейное рассеивание различной природы.

3. В результате проведенного исследования разработаны недорогие среды на основе МРЧ алюминия с хорошими лимитирующими свойствами, которые могут быть использованы для ограничения мощности лазерного излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515-а), Министерства образования и науки РФ (проект № 15459 и госконтракт № 2.442.11.7085) и Российско-американской программы BRNE (проекты № Y2-P16-01 и Y2-P16-06).

- Hernandez F.E., Yang S., Van Stryland E.W., Hagan D.J. High-dynamic-range cascaded-focus optical limiter // Opt. Lett. 2000. V. 25. N 16. P. 1180–1182.
- Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В., Резниченко А.В., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Самсонова Л.Г., Филинов Д.Н., Помогаев В.А., Тельминов Е.Н., Латин И.Н., Светличная Н.Н., Синченко Е.И. Ограничение мощного оптического излучения органическими молекулами. I. Замещенные пирана, цианиновые красители // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 11. С. 967–974.
- Przhonska O.V., Hagan D.J., Novikov E., Lepkovicz R., Van Stryland E.W., Bondar M.V., Slominsky Y.L., Kachkovski A.D. Picosecond absorption anisotropy of polymethine and squarylium dyes in liquid and polymeric media // Chem. Phys. 2001. V. 273. P. 235–248.
- O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. Molecular engineering of peripherally and axially modified phthalocyanines for optical limiting and nonlinear optics // Adv. Mater. 2003. V. 15. N 1. P. 19–32.
- Sun Ya.-P., Riggs J.E., Henbest K.B., Martin R.B. Nanomaterials as optical limiters // J. of Nonlinear Opt. Phys. & Mater. 2000. V. 9. N 4. P. 481–503.

6. *Qu S., Song Yi., Liu H., Wang Yu., Gao Ya., Liu S., Zhang X., Li Yu., Zhu D.* A theoretical and experimental study on optical limiting in platinum nanoparticles // *Opt. Commun.* 2002. V. 203. P. 283–288.
7. *Chen C.-W., Tano D., Akashi M.* Synthesis of platinum colloids sterically stabilized by poly(N-vinylformamide) or poly(N-vinylalkylamide) and their stability towards salt // *Colloid. Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 488–493.
8. *Светличный В.А., Светличная Н.А., Симченко Е.И., Вайтулевич Е.А., Латин И.Н.* Оптическое лимитирование наносекундного лазерного излучения полиметиновыми красителями // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16. № 8. С. 747–750.

V.A. Svetlichnyi, T.I. Izaak, T.N. Kopylova, G.V. Mayer. **Limitation of laser radiation power by inorganic nanoparticles.**

Results of measurement of nonlinear absorption by solutions of inorganic nano-, submicronic- and micron particles of a various chemical compounds are submitted: metal (Pt, Al), semi-conductor (ITO), dielectric ATHO at excitation by Nd–YAG laser radiation (1064 and 532 nm) with nanosecond duration. Comparison of limiting properties of materials is carried out.

Inexpensive and effective nonlinear materials based on Al for broadband limiters of laser radiation power are offered.