

Література

1. Distribution of Angular Mismatching Between Crystallites in Diamond Films Grown by Microwave Plasma / I. M. Fodchuk, V. M. Tkach, V. G. Ralchenko, et al. // Diamond and Related Mater. – 2010. – 19. – Iss. 5–6. – P. 409–412.
2. Collins A. T., Williams A. W. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1971. – 4. – N 13. – P. 1789–1799.
3. Некоторые оптические и электрические свойства полупроводниковых алмазов, синтезированных в системе Fe–Mg–Zn–C / В. Н. Бакуль, А. С. Вишневский, А. Ф. Гетьман и др. // Синтет. алмазы. – 1975. – Вып. 1. – С. 3–6.

Надійшла 26.06.12

УДК 535.33, 535.361, 530.182

В. В. Гаращенко¹; С. Є. Зеленський², д-р фіз.-мат. наук; О. Г. Гонтар¹, канд. фіз.-мат. наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ОПТИЧНЕ ОБМЕЖЕННЯ В ПОЛІМЕРНИХ СУСПЕНЗИЯХ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОЧАСТИНОК ТА СУМІШЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ

Вивчено властивості оптичного обмеження водних та епоксидних суспензій вуглецевих мікрочастинок, тривалість релаксаційних змін після лазерного опромінення вуглецевої суспензії на основі епоксидної смоли. Виявлено, що додавання до епоксидної суспензії розчинника поліпшує її обмежувальні властивості та робить застосовною для побудови оптичних обмежувачів.

Ключові слова: оптичне обмеження, суспензія вуглецевих мікрочастинок, полімерна матриця, нагрівання лазерним випромінюванням.

Серед широкого спектру процесів, що відбуваються при взаємодії лазерного випромінювання з мікрооб'єктами, важливе місце посідають зумовлені або ініційовані лазерним розігріванням об'єкта або його частини.

Нині активно досліджують взаємодію лазерного випромінювання з розміщеними в рідкому середовищі світлопоглинальними частинками. Це зумовлено можливістю використання прояву згаданої взаємодії (теплове свічення) для визначення розміру частинок у суспензії. При взаємодії лазерного випромінювання з мікрочастинками останні в результаті поглинання електромагнітної хвилі розігріваються до високої температури (аж до температури випаровування вуглецю – ~4000 К). Розігріті в такий спосіб частинки починають світитися – індуковане лазером теплове свічення. Таке свічення частинок виявляється у присутності конденсованих середовищ різної природи (рідин, прозорих полімерів, скла).

Інші ефекти супроводжують взаємодію лазерного випромінювання із суспензією: зміна в результаті теплопровідності навколо частинок шарів матриці; сублімація частинок та зміна навколишнього середовища такого центру зумовлюють зміну екстинкції, що й спричиняє явище оптичного обмеження в таких середовищах.

Оптичне обмеження полягає в тому, що залежність інтенсивності лазерного випромінювання на виході із середовища від інтенсивності на вході є нелінійною функцією характерного виду. Іншими словами, оптичне обмеження можна назвати ефектом самонаведеного ослаблення лазерного випромінювання. Ефект оптичного обмеження можна використовувати у пристроях для захисту очей, фотоприймачах та інших приладах для захисту

від надмірної потужності лазерного випромінювання, нелінійно-оптичних пристроях для перетворення параметрів лазерних імпульсів, стабілізації енергії лазерних імпульсів тощо.

Матеріали з нелінійним розсіюванням, наприклад CBS (водна суспензія вуглецевих частинок), забезпечують широкосмугове оптичне обмеження з кращим проявом для довших лазерних імпульсів. Суспензії вуглецевих нанотрубок та фулеренів придатні для оптичного обмеження у видимій області спектру при збудженні лазерними імпульсами як наносекундної, так і пікосекундної тривалості [1; 2], адже у них спостерігається сильне нелінійне поглинання. Нелінійні властивості (нелінійне поглинання) деяких наночастинок та кластерів досліджено в [3].

Наведені вуглецеві суспензії досліджено у водних, хлороформових, етанолових, ізопропанолових середовищах, але не в непоглинальних полімерних середовищах високої в'язкості. Це становить предмет розгляду пропонованої роботи. При взаємодії лазерних імпульсів високої інтенсивності з дрібнодисперсними середовищами виникають ефекти самовпливу лазерних пучків, пов'язаних з тепловою дією лазерного випромінювання на мікрочастинки. Досліджено і з'ясовано [1; 2], що механізм оптичного обмеження в суспензіях вуглецевих мікрочастинок, вуглецевих нанотрубок та фулеренів пов'язаний з появою навколо нагрітого вуглецевого мікро- та нанооб'єкта парогазової оболонки у результаті теплопровідності та випаровування вуглецю, що збільшує коефіцієнт розсіяння, а відповідно і екстинкцію.

Розглянемо модельний механізм взаємодії світлопоглинальної мікрочастинок з лазерним випромінюванням. Високоінтенсивне лазерне випромінювання, падаючи на суспензію вуглецевих мікрочастинок, розігріває їх до високої температури, за якої вуглець випаровується із поверхні частинки. До того ж у результаті теплопровідності від розжареного об'єкта, нагрівається та випаровується шар матриці навколо частинки. Це зумовлює утворення в околі мікрочастинок парогазової оболонки (бульбашки). Після завершення лазерного імпульсу створена ним мікробульбашка охолоджується і поступово зникає внаслідок розчинення в оточуючих шарах матриці. Утворення такого складного центру екстинкції

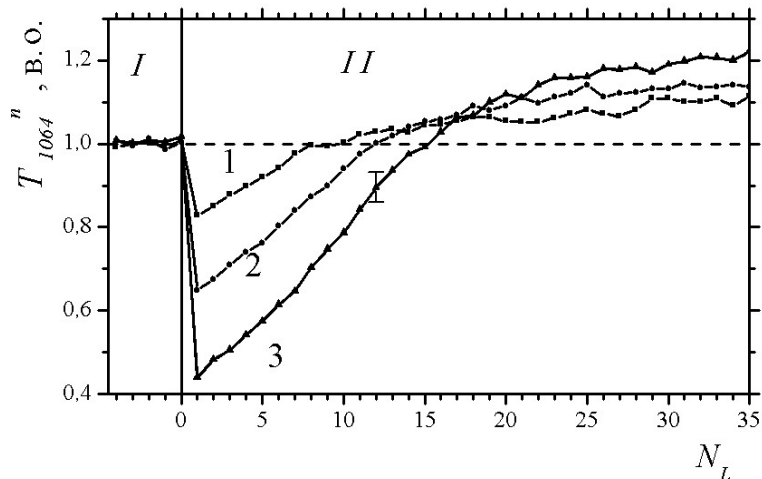


Рис. 1. Нормоване пропускання T_{1064}^n як функція дози лазерного опромінення для вуглецевої суспензії в желатиновому гелі; області збудження: I – низькоінтенсивне, II – високоінтенсивне. Криві нормовані на лінійне пропускання; збудження в області II відбувалось імпульсами різної інтенсивності: 1 – 40 МВт/см^2 , 2 – 100 МВт/см^2 , 3 – 330 МВт/см^2

спричиняє появу оптичного обмеження в суспензіях світлопоглинальних частинок. Така модель здатна пояснити хід кривої нормованого пропускання на довжині хвилі лазерного збудження желатинової вуглецевої суспензії залежно від дози лазерного опромінення (рис. 1). Перші п'ять точок залежності відповідають збудженню низької інтенсивності – пропускання не змінюється. При проходженні першого високоінтенсивного імпульсу ($N_L = 1$) різко знижується пропускання, про що засвідчує індуковане лазером утворення центру екстинкції. При проходженні наступних імпульсів збудження пропускання знижується повільніше, що виявляється у просвітленні зразка.

Це зумовлено тим, що від імпульсу до імпульсу розмір вуглецевої частинки зменшується і в результаті утворюється центр екстинкції дедалі меншого розміру.

Негативний ефект вигоряння (зменшення розміру в результаті випаровування) частинок у водних суспензіях можна нівелювати, постійно перемішуючи суспензію. Однак у довгостроковому періоді це однозначно призведе до деградації обмежувальних властивостей суспензії.

Як матрицю полімерної суспензії використовували епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Для приготування суспензії фрагмент вуглецю занурювали в матрицю та піддавали послідовній дії лазерних імпульсів високої інтенсивності з довжиною хвилі 1064 нм. У результаті абляції вуглецю утворювалися частинки субмікронного розміру близько 130 нм. Під абляцією розуміється винесення матеріалу з поверхні об'єкта за допомогою випаровування, розщеплення та інших процесів, що призводять до ерозії поверхні. Інтенсивність лазерного імпульсу при приготуванні вуглецевої суспензії була фіксованою, доза опромінення визначала кількість світлопоглинальних частинок у суспензії.

Якщо у водних суспензіях високі локальні температури в околі мікрочастинок призводять до випаровування навколишньої води, то в суспензіях із синтетичними смолами спостерігається інший процес. Екстремальна температура за відсутності прямого доступу кисню, спричиняє термічне розкладання (піроліз) олігомерів, з яких складається смола. Відомо, що в результаті піролізу епоксидних смол утворюються гази (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 та ін.) і нелеткі карбонізовані залишки, які складаються переважно з вуглецю і за певних умов здатні утворювати поруваті структури [44]. Логічно припустити, що при нагріванні наносекундної тривалості лазерними імпульсами вуглецевих мікрочастинок у результаті теплопровідності у прилеглих до частинки шарах полімерної матриці відбувається піроліз. Газоподібні продукти розпаду полімеру утворюють газонаповнені бульбашки, а конденсовані продукти розпаду можуть сформувати навколо мікрочастинки оболонку, здатну поглинати лазерне світло. У такий

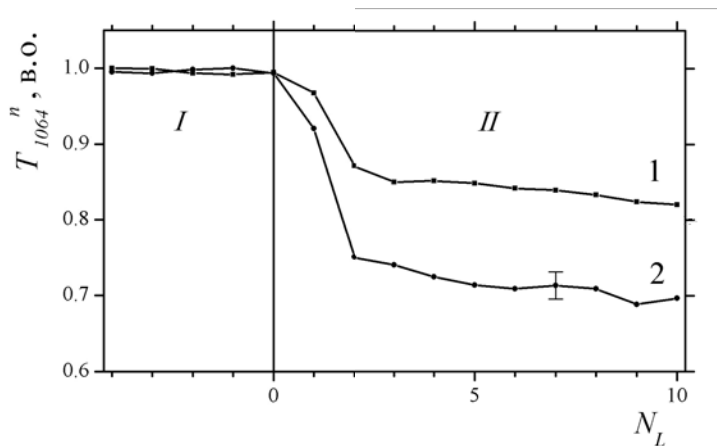


Рис. 2. Нормоване пропускання T_{1064}^n як функція дози лазерного опромінення для вуглецевої суспензії в епоксидній смолі; області збудження: I – низькоінтенсивне, II – високоінтенсивне. Криві нормовані на лінійне пропускання; збудження в області II відбувалось імпульсами різної інтенсивності: 1 – 60 МВт/см^2 , 2 – 540 МВт/см^2

спосіб розігріті частинки суспензії перетворюються на складні центри поглинання, що складаються з вуглецевого ядра і світлопоглинальної оболонки, утвореної з продуктів розпаду речовини матриці. До того ж в околі таких центрів утворюються газонаповнені бульбашки. За такої моделі [54] зменшується пропускання епоксидної вуглецевої суспензії від імпульсу до імпульсу при високоінтенсивному збудженні ($N_L \geq 1$, рис. 2); зі збільшенням дози лазерного опромінення збільшується ефективний розмір центрів екстинкції.

Із даних рис. 2 випливає, що для полімерної суспензії вуглецевих мікрочастинок характерний ефект оптичного обмеження, а саме: при проходженні високоінтенсивного лазерного імпульсу пропускання

суспензії зменшується й не відбувається просвітлення суспензії при проходженні наступних імпульсів з високою інтенсивністю; збудження лазерними імпульсами вищої інтенсивності призводить до збільшення поглинання суспензії.

Для визначення тривалості релаксації індукованих лазерним випромінюванням змін (еволюції центрів екстинкції) реєстрували кінетику пропускання суспензії (залежність пропускання скануючого лазерного променя від тривалості проходження крізь суспензію одиничного високої інтенсивності імпульсу збудження). Дослідили кінетику пропускання

вуглецевої суспензії у водній (крива 1 на рис. 3), желатиновій (крива 2 на рис. 3) та епоксидній (крива 3 на рис. 3) матрицях за кімнатної температури, момент проходження одиночного лазерного імпульсу збудження із інтенсивністю $I_0 = 100 \text{ МВт/см}^2$ на рис. 3 позначено стрілкою. У результаті дослідження кінетики пропускання дійшли висновку, що релаксація індукованих лазерним випромінюванням змін у водних суспензіях відбувається протягом $\sim 100 \text{ мс}$, пропускання епоксидної суспензії в такому часовому масштабі змінюється неістотно та повертається до початкового рівня впродовж 8–10 с. Така тривала релаксація наведених змін робить немодифіковану епоксидну вуглецеву суспензію незастосовною для побудови на її основі оптичних обмежувачів.

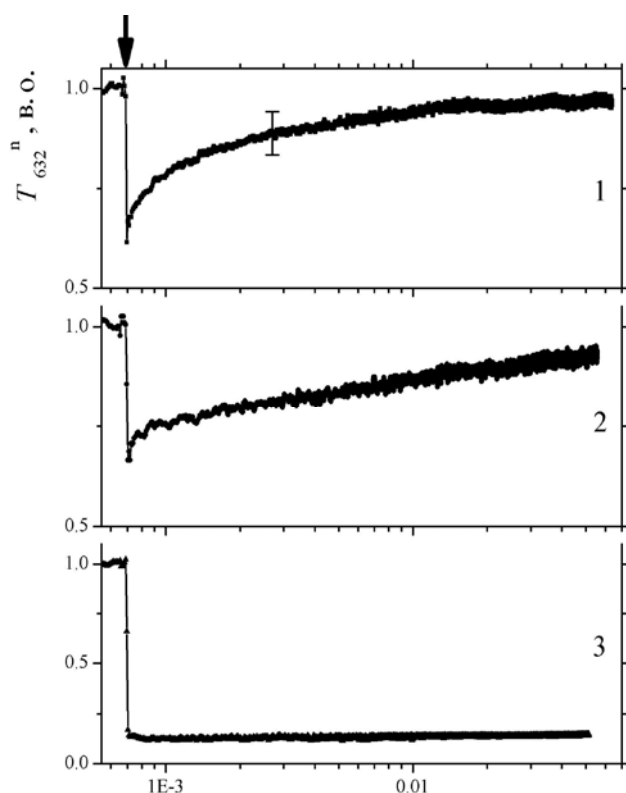


Рис. 3. Кінетика пропускання вуглецевої суспензії у воді (крива 1), желатиновому гелі (крива 2) та епоксидній смолі (крива 3). Момент проходження лазерного імпульсу накачування позначено стрілкою

З метою модифікування досліджуваної епоксидної вуглецевої суспензії так, щоб скоротити тривалість релаксації після збудження, досліджували зміну кінетики пропускання такої суспензії за підвищення її температури. У разі використання такого способу істотно прискорюється повернення пропускання до початкового рівня після опромінення, але потребує розігрівання суспензії до температури 50–60 °С, що безсумнівно є недоліком.

Як інший спосіб модифікації суспензії використовували додавання розчинника (ацетону) до епоксидної вуглецевої суспензії. На рис. 4 показано залежності перерізу розсіяння газової бульбашки від тривалості проходження імпульсу збудження ($I_0 = 90 \text{ МВт/см}^2$) для чистої вуглецевої епоксидної суспензії – крива 1 та сумішей епоксидної суспензії і розчинника з об'ємною його часткою в суміші: 14,2 % (крива 2), 16,6 % (крива 3), 25 % (крива 4).

бульбашки від тривалості проходження імпульсу збудження ($I_0 = 90 \text{ МВт/см}^2$) для чистої вуглецевої епоксидної суспензії – крива 1 та сумішей епоксидної суспензії і розчинника з об'ємною його часткою в суміші: 14,2 % (крива 2), 16,6 % (крива 3), 25 % (крива 4).

бульбашки від тривалості проходження імпульсу збудження ($I_0 = 90 \text{ МВт/см}^2$) для чистої вуглецевої епоксидної суспензії – крива 1 та сумішей епоксидної суспензії і розчинника з об'ємною його часткою в суміші: 14,2 % (крива 2), 16,6 % (крива 3), 25 % (крива 4).

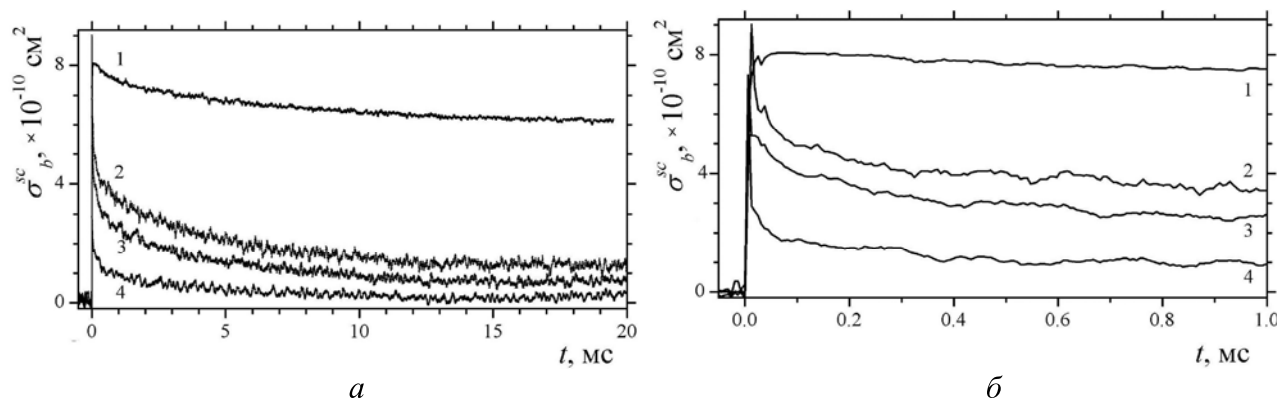


Рис. 4. Залежності перерізу розсіяння бульбашки від тривалості в суспензіях із різною частиною розчинника (ацетону); а – криві для зразків з різним співвідношенням об'ємів розчинника та об'ємів епоксидної матриці: 1–0 %, 2 – 14,2 %, 3–16,6 %, 4–25 %; б – початкова ділянка залежності

Перехід від подання кінетики як залежності пропускання до залежності перерізу розсіяння від тривалості зумовлено необхідністю при порівнянні кривих враховувати різні концентрації світлопоглинальних частинок у сумішах.

Із вигляду кривих на рис. 4 стає зрозуміло, що введення розчинника суттєво змінює поведінку суспензії при збудженні лазерними імпульсами високої інтенсивності. Останнє особливо впливає з рис. 4, б (порівняння кривих 1 та 2). У суміші суспензії із розчинником, порівняно з чистою суспензією змінюється характер залежності перерізу розсіювання від тривалості – стрибкоподібне збільшення розсіяння при проходженні імпульсу збудження миттєво змінюється на монотонне, набагато швидше порівняно з суспензією без домішок, зменшення перерізу розсіяння, що за десятки-сотні мілісекунд залежно від частки розчинника повертається до вихідного (нульового) рівня – індукована лазером бульбашка розчиняється. Вигляд кінетики пропускання засвідчує, що додавання малої частки розчинника до епоксидної суспензії робить її поведінку при лазерному збудженні подібною до поведінки водних вуглецевих суспензій.

На основі викладеного вище доходимо висновку, що суміш суспензії вуглецевих мікрочастинок на основі епоксидної смоли з розчинником є багатообіцяючим об'єктом зі значними обмежувальними властивостями та нетривалістю релаксації наведених лазерним опроміненням змін. Такі об'єкти можна використовувати з метою побудови оптичних обмежувачів для лазерного випромінювання наносекундної тривалості.

Изучены свойства оптического ограничения водных и эпоксидных суспензий углеродных микрочастиц, продолжительность релаксационных изменений после лазерного облучения углеродной суспензии на основе эпоксидной смолы. Обнаружено, что добавление к эпоксидной суспензии растворителя улучшает ее ограничительные свойства и делает применимой для построения оптических ограничителей.

Ключевые слова: *оптическое ограничение, суспензия углеродных микрочастиц, полимерная матрица, нагревание лазерным излучением.*

It shows the optical limiting properties of water and epoxy resin suspensions of carbon microparticles. The study of relaxation time after laser irradiation of epoxy resin carbon suspension was made. It was found that the solvent addition to the epoxy suspension improves its limiting properties and makes the following mixture applicable to construction of optical limiters.

Key words: *optical limiting, suspension of carbon microparticles, polymer matrix, laser irradiation heating.*

Література

1. Role of Light-Induced Scattering in the Optical Limitation of Laser Radiation on the Basis of Fullerene-Containing Media / I. M. Belousova, V. A. Grigor'ev, O. B. Danilov, et al. // Optics and Spectroscopy. – 2001. – **90**. – N 2. – P. 292–301.
2. Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes / X. Sun, Y. Xiong, P. Chen // Appl. Opt. – 2000. – **39**. – N 12. – P. 1998–2001.
3. Оптическое ограничение лазерных импульсов в спектральной области 3.8–4.2 мкм композитом с наночастицами серебра / И. В. Багров, А. П. Жевлаков, О. П. Михеева // Письма в ЖТФ. – 2002. – **28**. – № 13. – С. 40–43.
4. Термический и окислительный пролиз топлив и высокополимерных материалов / под ред. И. Л. Фарберова. – М.: Наука, 1966. – 254 с.
5. Kinetics of light scattering in carbon microparticles suspension in epoxy resin / S. E. Zelensky, O. V. Kopyshinsky, V. V. Garashchenko, et al. // J. Appl. Spectroscopy. – 2011. – **78**. – N 3. – P. 389–395.

Надійшла 26.06.12.