

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.А. Чернявский¹, С.М. Арабей², Л.В. Табулина³, Ю.П. Шаман³,
К.Н. Соловьев¹

¹Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск;

²Белорусский государственный аграрный
технический университет, Минск;

³Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск

Уникальные свойства наноструктурированных поверхностно-замкнутых углеродных форм – многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) – относят их к соединениям, на основе которых могут быть разработаны новые материалы, имеющие перспективы их использования в электронике, оптоэлектронике и других областях техники. Такие материалы обладают огромным потенциалом оптических приложений, в частности, как материалы, проявляющие оптическую нелинейность. Первым шагом при создании новых углеродсодержащих материалов является исследование спектральных и нелинейно-оптических свойств суспензий МУНТ. Жидкофазные углеродсодержащие среды являются основой для разработки технологических методов получения соответствующих твердотельных материалов (органические полимеры, ксерогели), как наиболее перспективных при практическом использовании.

В данной работе представлены результаты разработки методик получения суспензий МУНТ и исследований методами стационарной и кинетической абсорбционной спектроскопии спектральных и нелинейно-оптических свойств устойчивых суспензий МУНТ (вода, этанол).

Синтез МУНТ проводился пиролизическим методом в присутствии железосодержащего органического соединения, как катализатора. Синтезированный материал, включающий МУНТ, содержал примеси карбида железа (продукт химического преобразования каталитического вещества в процессе синтеза) и такие побочные продукты синтеза, как аморфный углерод и углеродные волокна. Для получения качественных суспензий МУНТ, первоначально материал подвергался очистке от сопутствующих примесей.

В данной работе были использованы два метода очистки МУНТ. В первом применен отжиг синтезированного материала в воздушной атмосфере при температуре 320 – 340°C и последующая обработка в концентрированной соляной кислоте [1, 2]. Второй метод основан на

обратно-циркуляционной окисляющей, кислотной обработке материала при 120 – 140°C в смеси концентрированных азотной и серной кислот (объемное соотношение 1:3) [3, 4]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокое качество очистки МУНТ достигается при использовании первого метода. Однако для последующего суспензирования полученного продукта в полярных растворителях его все же необходимо подвергнуть обработке в концентрированной азотной кислоте, или в смеси концентрированных азотной и серной кислот. Это в итоге приводит к значительным потерям углеродных нанотрубок, предельный выход которых не превышал 10%. В итоге, второй метод в данной работе принят как базовый, так как позволяет одновременно решать задачи очистки МУНТ и последующего их суспензирования в таких полярных растворителях, как вода и этанол. Предварительные исследования показали, что использование кислотной смеси, независимо от ее общего объема, температуры и длительности обработки, не позволяет получать устойчивые водные и спиртовые суспензии с концентрацией МУНТ выше 0,01 мг/мл. Дополнительно было изучено влияние предварительной ультразвуковой обработки ($W = 30 \text{ Вт/см}^2$) синтезированного материала на качество очистки МУНТ и степень суспензирования. Такая обработка проводилась в растворах с поверхностно-активными веществами (ПАВ), в качестве которых использовались разные анионогенные вещества [5]. Концентрации ПАВ, химический состав использованных растворителей, длительность ультразвуковой обработки варьировались в широких пределах. Кроме этого, при последующей кислотной обработке, изменялся как общий объем используемой кислотной смеси, так и длительность обработки при температуре 120 – 140°C. В итоге, проведенные исследования позволили установить, что для получения МУНТ, не обладающих магнитными свойствами, т.е. не содержащих окислов железа, а также аморфного углерода и углеродных волокон, необходимо до кислотной обработки проводить предварительное ультразвуковое суспензирование материала в 1% водном растворе додецилсульфата натрия. Оптимальная длительность обработки составила 0,5 ч. Полученную таким образом суспензию выпаривали на водяной бане. Выделенное сухое вещество помещали в колбу с обратным холодильником, и заливалось кислотной смесью. Кислотная обработка проводилась в течение часа. Такая длительность обработки обеспечивала высокий выход очищенных МУНТ – 70–75%. Для получения МУНТ, способных легко диспергироваться в воде с образованием устойчивых (срок хранения месяц и более) и концентрированных ($C = 1,0 - 1,5 \text{ мг/мл}$) водных

суспензий, была использована кислотная смесь из концентрированных азотной и серной кислот с объемным соотношением компонентов соответственно 1:3. Соответствующая суспензия в этиловом спирте была получена из синтезированного материала, предварительно подвергнутого ультразвуковому разрыхлению в растворе концентрированной серной кислоты с ПАВ.

Стационарные спектры поглощения суспензий МУНТ получены на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США), спектры комбинационного рассеяния – на КР-спектрометре Spectra Pro 500i ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм). Микрофотография МУНТ получена на электронном микроскопе JEM-100CX (фирма JEOL Япония).

Исследования нелинейного поглощения полученных суспензий МУНТ были выполнены с использованием классической z-скан методики, которая позволяет определить наличие у материала как нелинейной рефракции, так и нелинейного поглощения. Кювета толщиной 2 мм с суспензией МУНТ помещалась вблизи фокальной плоскости линзы ($f = 30,5$ см) и подвергалась воздействию импульсов излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) с длительностью 30 пс и энергией 2 мкДж. При этом плотность мощности падающего излучения в фокусе линзы варьировалась в пределах $I_0 = 0,25 \div 5$ ГВт/см². Измерения с помощью z-скан методики проводились как при открытой апертуре ($S = 1$, отсутствие диафрагмы в сечении светового пучка перед регистрирующим устройством), что позволяло полностью исключить влияние нелинейной рефракции, так и с ограниченной апертурой ($S = 0,43$, наличие соответствующей диафрагмы перед регистрирующим устройством).

Спектр линейного поглощения полученной водной суспензии изображен на рис. 1 (кривая 1) и представляет собой типичное для МУНТ поглощение в области 300–1000 нм [6, 7] (аналогичный характер спектра поглощения имеет место и для спиртовой суспензии МУНТ). Бесструктурность спектра в широком диапазоне длин волн позволяет предположить, что суспензия углеродсодержащего материала может обладать нелинейным поглощением (вероятнее всего многоступенчатым). Как показал эксперимент, длительное воздействие высокоинтенсивного лазерного излучения уменьшает концентрацию суспензированных МУНТ, что наглядно проявляется в поведении спектров поглощения (рис. 1, кривая 2). Подтверждением уменьшения концентрации служат также z-скан зависимость при увеличенной плотности мощности (см. ниже).

Низкая концентрация МУНТ в водной суспензии и одновременное проявление релеевского рассеяния и/или люминесценции исследуемой системы не позволили получить интенсивные, характерные для угле-

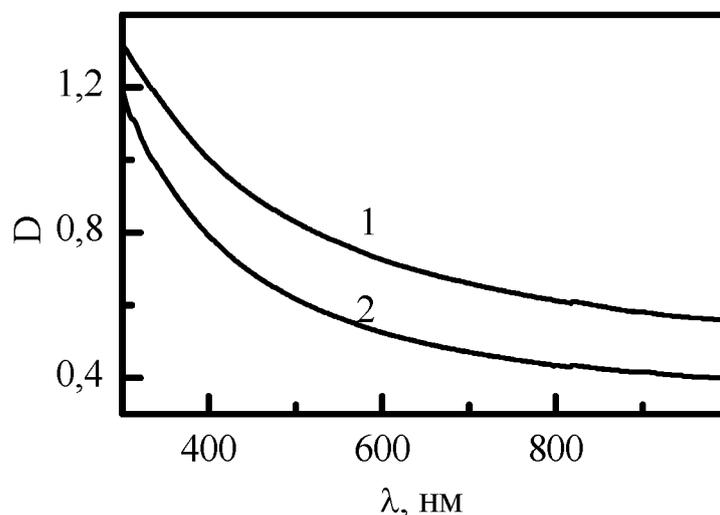


Рис. 1. Спектры поглощения водной суспензии МУНТ до (1) и после (2) лазерного облучения

родных структур полосы в спектре комбинационного рассеяния (КР). Тем не менее, спектр КР был получен для массива исследуемых МУНТ, нанесенного на стеклянную подложку путем выпаривания водной суспензии (рис. 2). Интенсивная полоса при 1569 см^{-1} (G-полоса) соответствует тангенциальным C–C колебаниям графенового слоя, свидетельствуя о наличии в системе МУНТ. Более широкая полоса при 1341 см^{-1} (D-полоса) связана с дефектами поверхности углеродных нанотрубок. Кроме того, полученная ПЭМ-микрофотография (рис. 3) этого же массива (выпаренных на стеклянную подложку) МУНТ свидетельствует о высокой степени очистки синтезированного материала и наличии в водной суспензии только наноструктурированных поверхностно-замкнутых углеродных форм – МУНТ.

Результаты проведенных экспериментов по исследованию нелинейного поглощения водной суспензии МУНТ представлены на рис. 4. Характер поведения нормированного пропускания, изображенного на рис. 4, в зависимости от положения кюветы относительно фокальной плоскости линзы ($S = 1$, $I_0 = 0,84 \text{ ГВт/см}^2$) говорит о том, что суспензии МУНТ обладают нелинейным (многоступенчатым) поглощением ($T < 1$ при $z=0$). Окончательным подтверждением этого служат результаты измерения относительного

пропускания суспензии МУНТ в z-скан эксперименте с $S = 0,43$ которые показали, что зависимость $T(z)$ аналогична представленной на рис. 4.

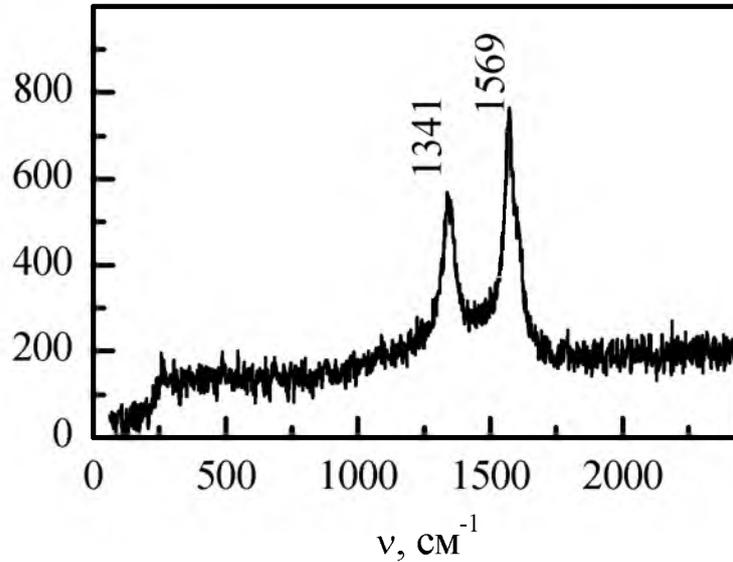


Рис. 2. КР спектр МУНТ, выпаренных на стеклянную подложку из водной суспензии

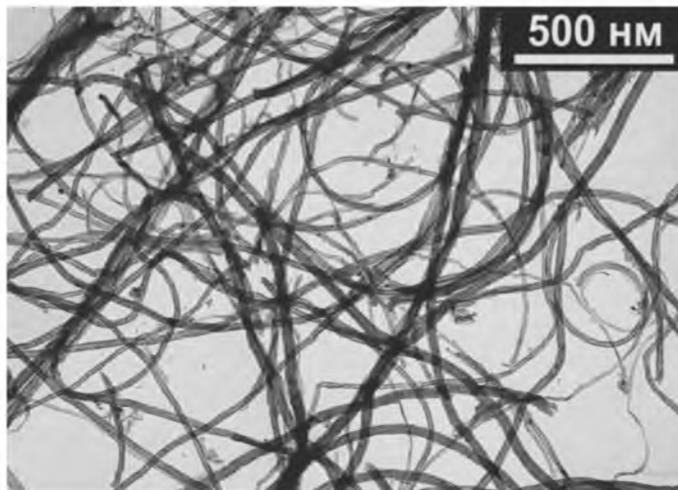


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография МУНТ, выпаренных на стеклянную подложку из водной суспензии

Для количественной оценки коэффициента нелинейного поглощения было проведено фитирование экспериментальной зависимости нормированного пропускания водной суспензии МУНТ. Расчет проводился по формуле [8]:

$$T_{\text{Нормир.}}(z) = \frac{\ln \left[1 + \frac{q_0}{1 + (z/z_0)^2} \right]}{\frac{q_0}{1 + (z/z_0)^2}},$$

где $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ – дифракционная длина светового пучка (длина перетяжки в фокусе линзы), w_0 – радиус светового пучка в фокусе линзы, λ – длина волны, $q_0 = \beta_{\text{eff}} I_0 L_{\text{eff}}$, где $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$, β_{eff} – коэффициент нелинейного поглощения, зависящий от эффективной интенсивности светового пучка, I_0 – интенсивность светового пучка в фокусе линзы, L_{eff} – эффективная толщина образца, α – коэффициент поглощения, L – толщина образца.

Фитирование экспериментальной зависимости нормированного пропускания показало, что коэффициент нелинейного поглощения β_{eff} составляет 2,8 см/ГВт.

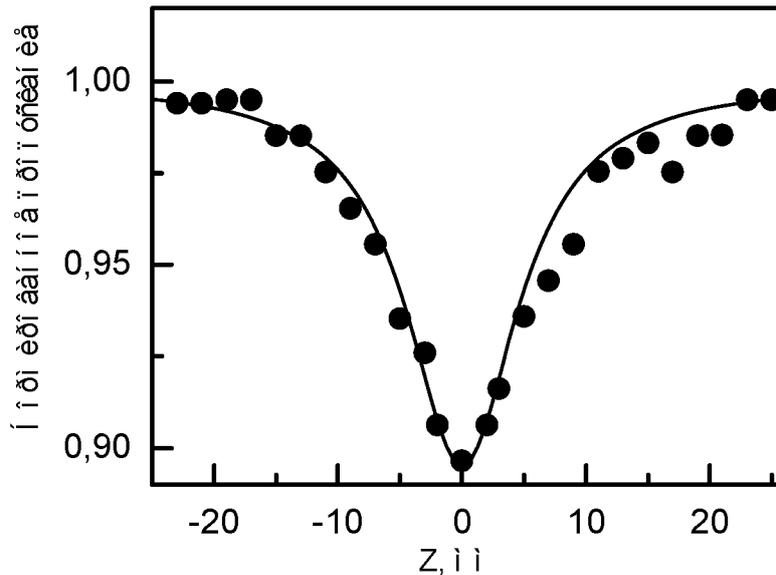


Рис. 4. Z-скан зависимость для водной суспензии МУНТ, $I_0 = 0,84$ ГВт/см²

Исследования z-скан методом были выполнены и при более высокой плотности мощности лазерного излучения ($I_0 = 4,2$ ГВт/см²), результаты которых представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, зависимость нормированного пропускания водной суспензии МУНТ от положения кюветы относительно фокуса линзы в этом случае существенно иная. Вблизи фокуса линзы пропускание водной суспензии существенно уве-

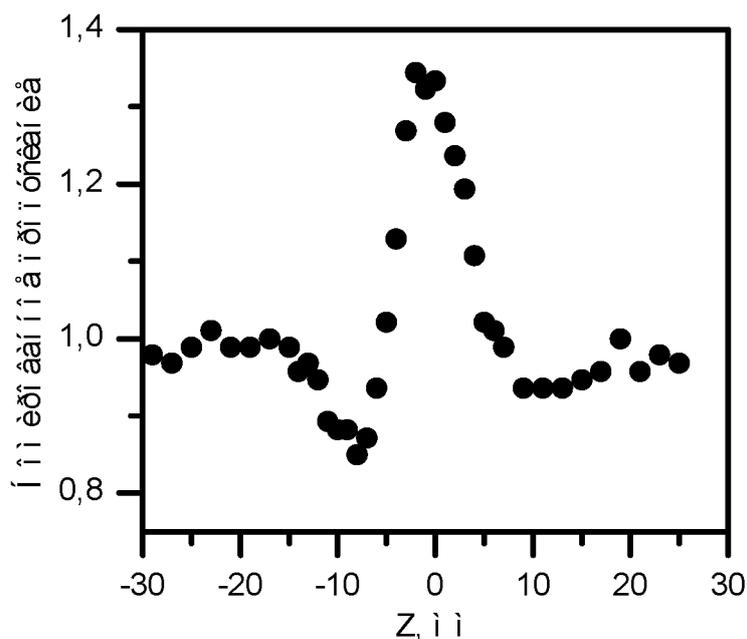


Рис. 5. Z-скан зависимости для водной суспензии МУНТ, $I_0 = 4,2 \text{ ГВт/см}^2$

личивается ($T > 1$), что связано с выжиганием МУНТ под действием лазерного излучения более высокой плотности мощности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор №Ф08-043) и ГКПНИ РБ "Электроника" (задание 1.34).

1. Fei B., Lu H., Hu Z. et.al. // Nanotechnology. 2006. V.17. P.1589.
2. Wei F., Feng Zh., Xiao-Gong W. et.al. // Chim. Phys. Lett. 2003. V.20. P.753.
3. Li Y., Zhang X., Luo J. et.al. // Nanotechnology. 2004. V.15. P.1645.
4. Shi Z., Lian Y., Zhou X. et.al. // Chem. Commun. 2000. P.461.
5. Yu R., Chen L., Lin O. et.al. // Chem. Mater. 1998. P.718.
6. O'Flaherty S. M., Hold S. V., Brennan M. E. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2003 V. 20. P.49.
7. Zhou J., Booker C., Li R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P.744.
8. Ceyhan T, Yaglioglu G, Unver H. et.al. // Macroheterocycles. 2008. V.1. P.44.