

В.М. ПОДГАЕЦКИЙ

доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник

E-mail: podgaetsky@yandex.ru

А.Ю. ГЕРАСИМЕНКО

канд. физ.-мат. наук, доцент

E-mail: nanobiomedics@gmail.ru

М.С. САВЕЛЬЕВ

аспирант

E-mail: sm-s88@mail.ru

И.И. БОБРИНЕЦКИЙ

доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: bobrinet@gmail.com

С.А. ТЕРЕЩЕНКО

доктор физ.-мат. наук, профессор

E-mail: tsa@miee.ru

С.В. СЕЛИЩЕВ

доктор физ.-мат. наук, профессор

E-mail: sersel@miee.ru

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Минобрнаука, Москва, Зеленоград,
Российская Федерация

В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ

канд. физ.-мат. наук, зам. зав. лабораторией

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Минобрнауки, Томск,
Российская Федерация

E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В приборах защиты человеческого зрения, оптических элементов и сенсоров от опасного действия мощного лазерного излучения (ЛИ) в качестве рабочих сред применимы углеродные нанотрубки (УНТ), что обеспечивает широкополосность ограничителей интенсивности (лимитеров) ЛИ. Предметом исследования являются нелинейные оптические свойства дисперсных и композиционных материалов на основе УНТ. Описаны наиболее перспективные методы создания таких материалов, а также результаты исследований их состава, структуры и оптических свойств. Приведено описание спектроскопических методов исследования нелинейных наноматериалов. Приведены данные исследований свойств материалов методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии,

которые применяются для определения объемной структуры композиций, от которой зависит величина нелинейного рассеяния и, соответственно, ослабление интенсивности световых потоков, используемое в лимитерах ЛИ. Результаты проведенных исследований могут быть использованы в отраслях промышленности с высокой степенью проникновения лазерной техники, где применяются лазерные сварочные аппараты и резак, дальнометры и целеуказатели, хирургические аппараты, микроскопы, спектрофотометры и системы дистанционного зондирования.

Ключевые слова: лазер, интенсивность, нелинейные материалы, нанодисперсные, наноконструктивные, углеродные нанотрубки.

V.M. PODGAETSKY

Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor, Head Researcher

E-mail: podgaetsky@yandex.ru

A.YU. GERASIMENKO

Cand. of Phys.-Math. Sciences, Associate Professor

E-mail: nanobiomedics@gmail.ru

M.S. SAVELIEV

Graduate

E-mail: sm-s88@mail.ru

I.I. BOBRINETSKY

Doctor of Techn. Sciences, Leading Scientist

E-mail: bobrinet@gmail.com

S.A. TERESHCHENKO

Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor

E-mail: tsa@mieee.ru

S.V. SELISHCHEV

Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor

E-mail: sersel@mieee.ru

National Research University "MIET", Ministry of Education

Moscow, Zelenograd, Russian Federation

V.A. SVETLICHNY

Cand. of Phys.-Math. Sciences, Deputy Head of the Laboratory

National Research Tomsk State University, Ministry of Education, Tomsk, Russian Federation

E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LASER MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBES

In instruments of protection of human vision, optical components and sensors from the dangerous action of powerful laser radiation (LI) as working media apply the carbon nanotubes (CNT), which provides the broad bandwidths of intensity limiters. Object of the study is the non-linear optical properties of dispersed and composite materials based on CNT's. the most promising methods of making such materials, as well as the results of studies in its composition, structure and optical properties are described. The descriptions of spectroscopic methods for studying nonlinear nanomaterials are presented. The data of studies of the properties of materials by atomic force microscopy and

transmission electron microscopy are described. Ones are used to determine the nanocomposite bulk structure, which determines the magnitude of the nonlinear scattering and, therefore, reduce of the intensity of the light fluxes used in LI limiters. The results of the research can be used in industries with a high degree of penetration of laser technology, which uses a laser welders and cutters, rangefinders and designators, surgical devices, microscopes, spectrophotometers and remote sensing systems.

Keywords: laser, intensity, nonlinear materials, nanodispersion, nanocomposite, carbon nanotubes.

Введение

С момента появления первого оптического квантового генератора прошло больше 50 лет. Лазерные системы проникли во многие сферы человеческой деятельности, начиная с промышленности и заканчивая медициной. Но, несмотря на несомненную пользу применения лазерного излучения (ЛИ), не

секрет, что мощные лазеры представляют существенную опасность для органов зрения и светочувствительной электронно-оптической аппаратуры [1...3]. В последние годы тревогу вызывает несанкционированное использование маломощных лазерных указок, создавшее чувствительные проблемы для авиационной техники [4]. Эти обстоятельства послужили

причиной значительного роста интереса к созданию эффективных и надежных ограничителей интенсивности (лимитеров) опасного ЛИ, начиная с пионерских работ этой области техники [5, 6].

Практический интерес к этому объясняется и значительным возрастанием интенсивности специализированных лазерных устройств, среди которых выделяются оптические дальномеры и целеуказатели. Важность вопроса, но его разрешение, иллюстрируется, в частности, заключением в 1995 г. Международного соглашения о запрещении лазерного оружия ослепляющего действия [7].

В настоящей работе анализируется возможность использования углеродных нанотрубок (УНТ) в рабочих средах приборов защиты человеческого зрения, оптических элементов и сенсоров от опасного действия ЛИ – ограничителях его интенсивности (лимитеров). Предметом исследования являются нелинейные оптические свойства дисперсных и композиционных материалов на основе УНТ, которые определяют возможности их введения в состав рабочих сред лимитеров. Описаны наиболее перспективные методы создания таких нелинейных материалов, а также результаты исследований их состава, структуры и оптических свойств. Рассмотрены физические принципы ограничения ЛИ в нанодисперсных и наноконпозиционных материалах.

Создание композиционных материалов на основе наночастиц в последние годы являются темой многочисленных исследований. Однако, сфера применений таких наноконпозитов, потребность в которых возрастает ввиду ограниченности природных ресурсов и дороговизны традиционных промышленных материалов лимитеров ЛИ, не полностью отвечает современным требованиям. Поэтому следует обратить внимание на синтез наноконпозиционных материалов для лимитеров на основе УНТ, чей сырьевой потенциал кажется неограниченным, а стоимость производства вполне реалистична. Высокие механические, электрические и термические характеристики композитов на основе УНТ, отличные от свойств обычных композитных материалов, определяют их применение в различных областях техники, притом, что возможные области использования УНТ в таких целях еще далеко не исчерпаны [8].

Лимитирование ЛИ может осуществляться различными способами, среди которых, наряду с применением многофотонного поглощения света [9, 10], сдвигом полосы поглощения в полупроводниках [11, 12], нелинейной рефракции [13, 14], критической опалесценции в расслаивающихся растворах [15] и т.п., по своей эффективности выделяются обратное насыщенное поглощение (ОНП) излучения в возбужденных состояниях молекул красителей [16...19] и термическое рассеяние в дисперсных средах (дисперсиях) наночастиц [20...31].

В последнем случае ослабление ЛИ в основном вызывается локальным нагревом жидкостей при поглощении света наночастицами, возле которых образуются области взрывного вскипания и газовыделения, происходящего вследствие распада частиц. Это приводит к местному снижению плотности и изменению показателя преломления, что имеет следствием светоиндуцированное рассеяние излучения, наряду с его дефокусировкой. Указанные неоднородности материала могут накапливаться в течение лазерного импульса, поэтому в нелинейной среде таких лимитеров частично пропускается передний фронт импульсов ЛИ и значительно ослабляется их оставшая часть. В фуллеренсодержащих лимитирующих средах, наряду с термическим механизмом снижения интенсивности ЛИ этим, наблюдается и ослабление ЛИ за счет механизма ОНП [32]. В нелинейных средах лимитеров на основе УНТ, помимо указанных эффектов, может сказываться коллективное ослабление ЛИ в агрегатах нанотрубок из-за джоулевых потерь.

Существующий интерес к ограничению интенсивности ЛИ в наноматериалах на основе УНТ объясняется также возможностью получения в них, в отличие от действия ОНП, неселективного динамического ослабления света, что открывает пути широкополосного лимитирования ЛИ. К тому же, такие нелинейные оптические среды могут иметь ряд преимуществ при лимитировании интенсивности более длинных, чем у часто применяемых на практике наносекундных импульсов ЛИ [15], [33...36].

1. Исходные материалы

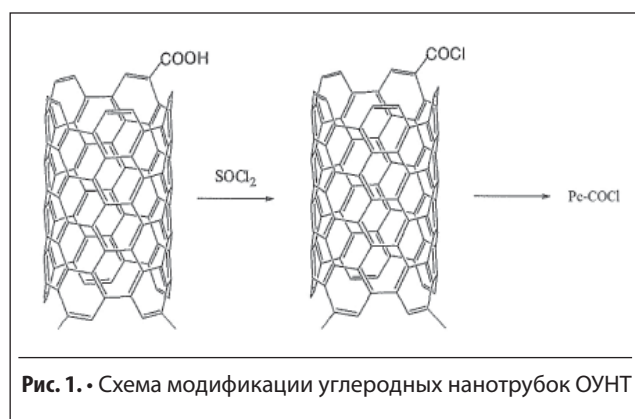
В данном разделе представлено описание методов изготовления и структурных свойств УНТ, которые используются в качестве наполнителя в нелинейных наноматериалах. Фазовое состояние таких наноматериалов может быть жидким либо твердым. Основным механизмом ослабления мощного лазерного излучения с помощью наноматериалов на основе УНТ является нелинейное рассеяние, которое происходит на образовавшихся флуктуациях вокруг УНТ. Достижение максимального ослабления лазерного излучения может быть получено за счет совокупного вклада нелинейного рассеяния и поглощения. Как было сказано выше, механизм нелинейного поглощения превалирует при облучении органических красителей. Поэтому осуществлялась функционализация однослойных и многослойных УНТ производными органических красителей (PcZn).

1.1. Углеродные нанотрубки

В процессе исследований использовались однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ) углеродные нанотрубки. Карбоксилированные ОУНТ, изготовленные в Институте проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) типа ОСУНТ-90А, были

Таблица 1 • Химический состав образцов углеродных нанотрубок

Наименование	Химический состав мас. %
ОУНТ	C – 97,16
	Ni – 0,49
	Fe – 0,24
	Cr – 0,33
	Si – 0,40
	Cl – 0,93
МУНТ I	C – 98,27
	Ni – 0,54
	Al – 0,84



синтезированы электродуговым методом на Ni/Y катализаторе, очищены на воздухе с промывкой в HCl и карбоксилированы в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ с последующей промывкой до нейтральной реакции. Средний диаметр этих нанотрубок $d = 1,4 \dots 1,6$ нм, длина $l = 0,5 \dots 1,5$ мкм, удельная поверхность продукта $S_{\text{уд}} \approx 400$ м²/г [37].

Нанотрубки МУНТ I, изготовленные в Российском новом открытом университете (РосНОУ) и синтезированные низкотемпературным термокаталитическим методом на Ni катализаторе, имели следующие характеристики: $d = 50 \dots 60$ нм, $l = 3 \dots 7$ мкм, $S_{\text{уд}} = 90 \dots 120$ м²/г, при толщине стенки нанотрубок $h_{\text{ст}} = 15 \dots 20$ нм и диаметре внутренней полости $d_{\text{вн}} = 10 \dots 20$ нм [38]. Нанотрубки МУНТ II (типа

Таунит-МД) изготавливались на Тамбовском заводе «Комсомолец» методом каталитического пиролиза (CVD-процесс) на Ni-Mg катализаторе. Значение d для МУНТ II составляло $10 \dots 60$ нм, $l \sim 2$ мкм, $S_{\text{уд}} \sim 120$ м²/г, $h_{\text{ст}} = 15 \dots 20$ нм, $d_{\text{вн}} = 10 \dots 20$ нм [39].

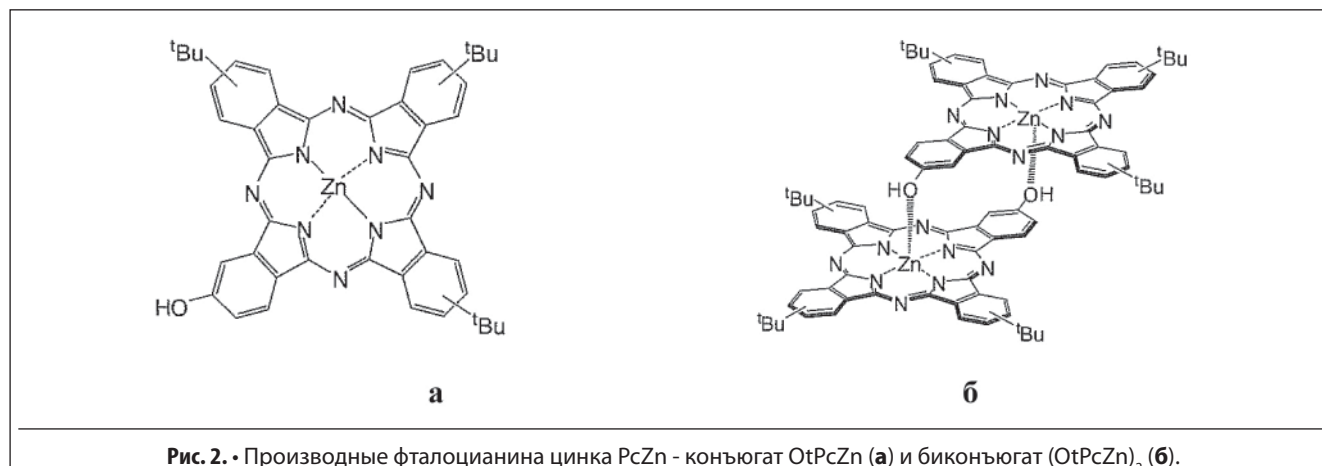
Типичный химический состав нанотрубок на примере ОУНТ и МУНТ I приведен в таблице 1. Измерения проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия Lab Center XRF 1800, Shimadzu. Анализ показал достаточно высокую чистоту нанотрубок, при наличии незначительного количества примесей (в основном остатков катализаторов).

При функционализации нанотрубок ОУНТ люминофорами – производными фталоцианина цинка PcZn. В результате обработки этих нанотрубок SOCl_2 сначала получались нанотрубки ОУНТ-COCl, схема модификации которых иллюстрируется рисунком 1. Далее эти нанотрубки функционализировались производными фталоцианина цинка PcZn: конъюгатом OtPcZn или биконъюгатом $(\text{OtPcZn})_2$, структурные формулы которых показаны на рисунке 2 [40]. Полученные нанотрубки (ОУНТ-К и ОУНТ-К2) использовались в дальнейших экспериментах.

В отдельных опытах использовались нанотрубки МУНТ II, функционализированные комплексом ПЭПА_ТЭГ (полиэтиленгликоль+полиамин/тетраэтиленгликоль) (МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ), и 2/4-слойные нанотрубки производства РХТУ им. Д.И. Менделеева (УНТ РХТУ) [41].

2. Подготовка образцов нелинейных наноматериалов: дисперсных сред и композитов

Исследования нелинейного пропускания наноматериалов на основе УНТ в дисперсных средах показали возможность наиболее полного восстановления их первоначального состояния в месте попадания лазерного излучения по сравнению с нанокомпозитами. Однако использование наноматериалов в жидком фазовом состоянии не достаточно удовлетворительно в реальных условиях применения. Поэтому в



данном разделе идет речь, как о технологии приготовления дисперсий на основе МУНТ и ОУНТ в различных растворителях (вода, диметилформамид, тетрагидрофуран), так и изготовления нанокомпозитов УНТ-ПММА, наполненных теми же видами УНТ, введенных перед полимеризацией в мономер – метилметакрилат (ММА). Выбор полимера полиметилметакрилата (ПММА) определялся его хорошими оптическими свойствами, в первую очередь, прозрачностью в видимой части спектра, высокой излучательной стойкостью и потенциальной совместимостью с различными наполнителями.

2.1. Изготовление дисперсий

Дисперсии УНТ в различных растворителях готовились следующим образом. Требуемая навеска сухих МУНТ смешивалась с соответствующим растворителем (вода, диметилформамид, тетрагидрофуран, метилпирролидон, этилацетат, метилметакрилат и др.) и диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Растворы отстаивались в течение суток. При необходимости проводилась повторная обработка ультразвуком. Затем из матричных отстоянных растворов готовились растворы требуемой оптической плотности с контролем пропускания в оптическом слое толщиной от 2 до 5 мм на длинах волн, предполагаемых для использования дисперсий в составе лимитеров лазерного излучения. Обычно это были длины волн I...III гармоник излучения АИГ:Nd лазера: 355, 532 и 1064 нм.

Для ОУНТ, которые исходно находились в виде 35 % водной пасты, подготовка велась двумя способами – в первом случае непосредственно из пасты, при этом концентрация воды (из пасты) в готовых дисперсиях не превышала нескольких десятых процента. Во втором случае водная паста ОУНТ высушивалась при температуре 60 °С в течении суток и потом досушивалась при 200 °С еще в течение 4 час, после чего дисперсии ОУНТ готовились так же как дисперсии МУНТ.

Для проведения экспериментов использовались дисперсии с наилучшей седиментативной устойчивостью.

2.2. Изготовление нанокомпозитных материалов

Предварительные эксперименты показали низкую устойчивость дисперсий используемых ОУНТ и МУНТ непосредственно в мономере ММА, поэтому простая полимеризация коллоидных составов нанотрубок оказалась невозможна. Для приготовления оптически однородных композитов МУНТ использовалась концентрированная дисперсия нанотрубок в тетрагидрофуране ТГФ. В этом растворителе УНТ проявляют наилучшую стабильность. Далее дисперсия УНТ в ТГФ смешивалась с мономером ММА в пропорциях от 3:97 до 30:70 об. %. Полимеризация проводилась при температуре ~70 °С с использованием свежеперекристаллизованного

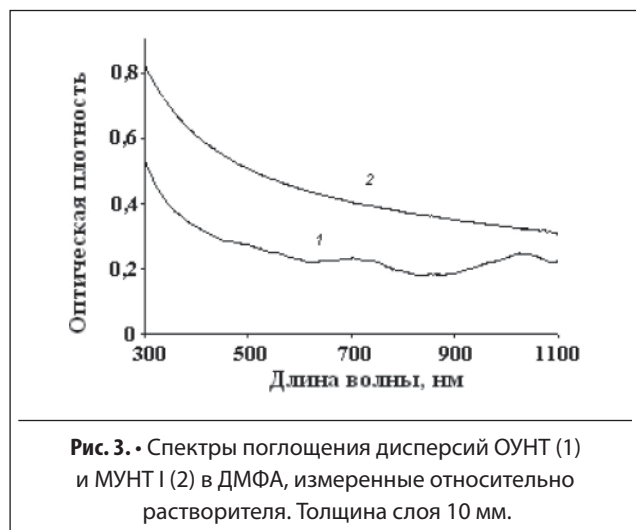
термоинициатора динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), который добавлялся в концентрации 0,05 мас. %. Образцы дополнительно подвергались ультразвуковой обработке в течение 30 мин для удаления из дисперсии излишних газов, после чего помещались в плотно укуренных стеклянных сосудах в термощкаф при температуре 40 °С на 1 сутки, после чего, твердые композиты ПММА:УНТ отжигались в течение 4 час при температуре 80 °С. Концентрация УНТ в образцах композитов составляла ~ 0,02 мас. %. Увеличение доли модификатора ТГФ в композитах ПММА:УНТ до 20...30 мас. % приводило к появлению лимитирующей способности композитов на $\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм, которая практически не наблюдалась при концентрации ТГФ 5 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора вызывало, как уменьшение нелинейного эффекта, так и значительное ухудшение механических свойств матрицы: она становилась пластичной и плохо поддавалось обработке до приемлемого оптического качества. Низкокипящий растворитель ТГФ при хранении композита испарялся из матрицы, вызывая ее деформацию и повышенное рассеяние излучения.

При получении образцов ПММА:УНТ в без использования модификатора ТГФ синтез проводили следующим способом. Предварительно ускоренной полимеризацией (при повышенной температуре или концентрации инициатора ДАК) получали неоднородный образец. Далее его механически измельчали и смешивали с ММА в концентрации 10 об. % от мономера. После растворения дисперсия центрифугировалась на скорости 1000...1500 об/мин для удаления крупной фракции. Оставшийся материал подвергался дополнительному механическому перемешиванию и ультразвуковой обработке. Далее в раствор добавлялся инициатор – перекись бензоила 0,02 % и проводилась полимеризация при температуре 45 °С в течение 24 час. При полимеризации периодически проводилось дополнительное перемешивание дисперсии.

Для проведения исследований оптических свойств синтезированных композитов ПММА:УНТ, из заготовок вырезались цилиндрические образцы из толщиной 5 мм, которые затем обрабатывались (шлифовались и полировались) вручную.

3. Спектральные характеристики углеродных нанотрубок и образцов на их основе

Для ограничителей лазерного излучения одной из наиболее важных характеристик является линейное пропускание. От этой величины зависит количество информативного низкоинтенсивного излучения прошедшего через лимитер. В данном разделе приведено описание спектроскопических методов исследования нелинейных наноматериалов. Вначале образцы исследуются методом абсорбционной



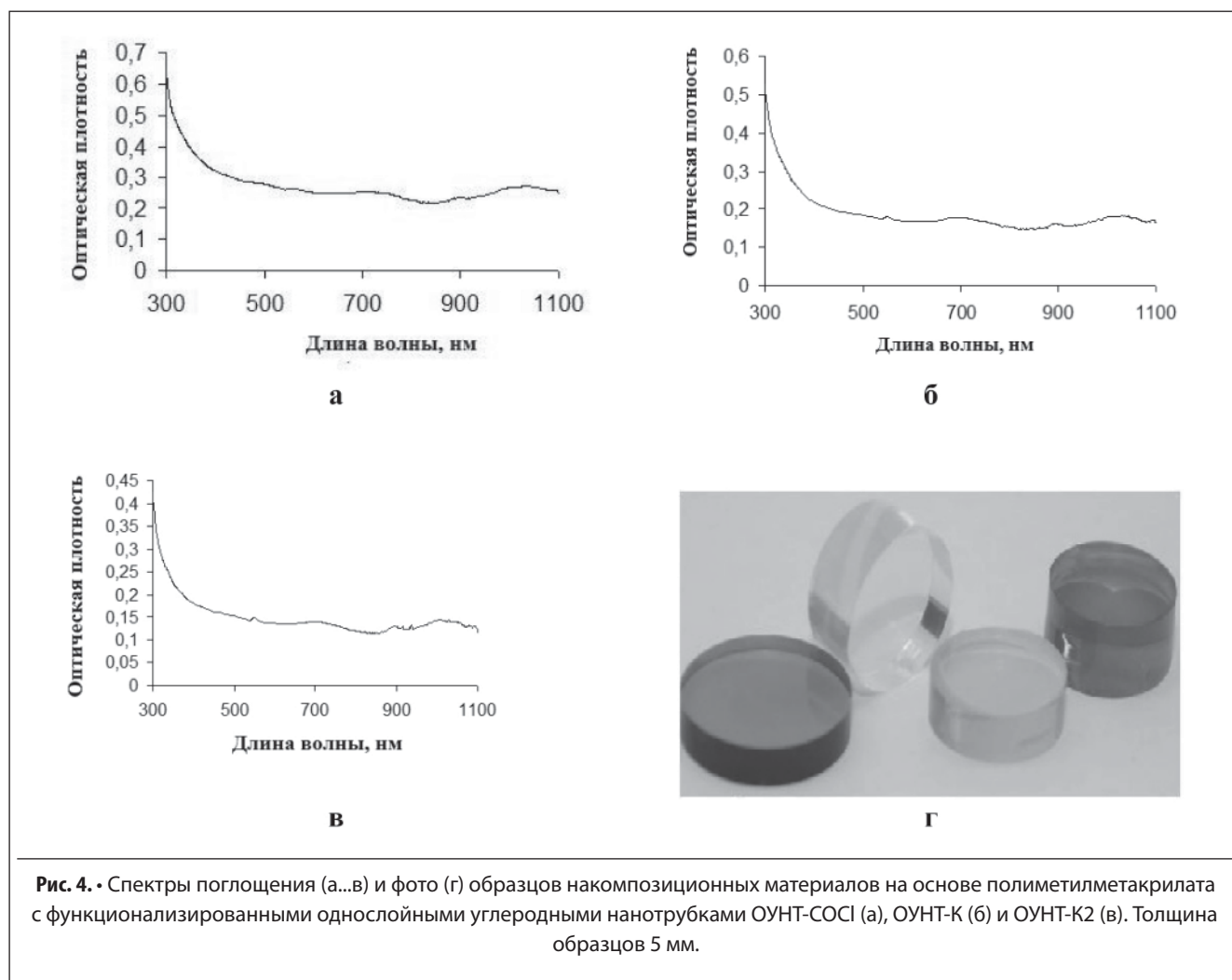
оптической спектроскопии в диапазоне, соответствующем области рабочих длин волн используемого лазерного излучения (300, 1100 нм). Помимо этого, для диагностики наноматериалов на основе аллотропных форм углерода использовался наиболее информативный метод комбинационного

рассеяния света (рамановская спектроскопия), который особенно применим при исследовании стехиометрических параметров УНТ, а также метод ИК-спектроскопии для оценки распределения УНТ в образцах и установления возможности образования агломератов УНТ.

3.1. Исследования электронных спектров поглощения

Измерения спектров поглощения наноматериалов производились на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра CM2203 и спектрофотометре Cary 100. Для дисперсий измерения проводились в кварцевых кюветах толщиной от 2 до 10 мм, для композитов из заготовок вырезались цилиндры толщиной 3 и 5 мм. Результаты измерений спектров поглощения дисперсий и нанокомпозитов на основе нанотрубок ОУНТ и МУНТ I представлены на рисунках 3, 4.

Как видно из рисунка 3, зависимости оптической плотности дисперсий УНТ в ДМФА от длины волны носят спадающий монотонный характер, типичный для спектров рассеяния излучения (возможно, с вкладом поглощения). В спектрах дисперсии ОУНТ



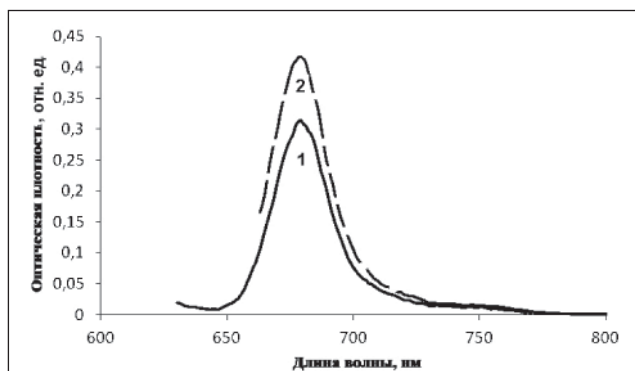


Рис. 5. • Спектры флуоресценции дисперсии однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-К, модифицированных конъюгатом фталоцианина цинка, в ДМФА при возбуждении излучением с длиной волны 610 (1) и 650 нм (2).

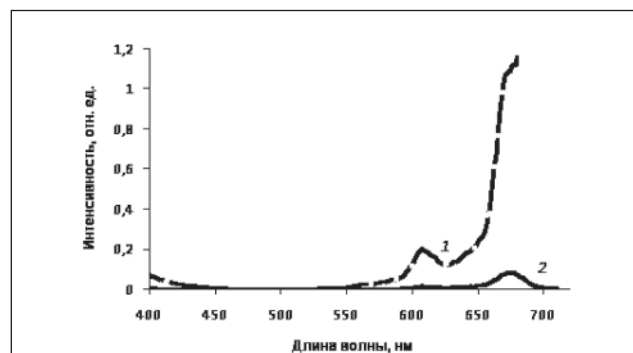


Рис. 6. • Спектры возбуждения флуоресценции дисперсии однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-К, модифицированных конъюгатом фталоцианина цинка, в ДМФА. Регистрация излучения на длинах волн 690 (1) и 740 нм).

в ДМФА и ПММА:ОУНТ имеются также локальные максимумы на $\lambda_{\text{полл}} \sim 700$ нм, характерные для поглощения хорошо очищенных ОУНТ. В спектрах ПММА:ОУНТ с конъюгатами PcZn (рисунки 4а...в), помимо аналогичного спадающего монотонного характера зависимости оптической плотности длины волны проявляется также слабое влияние собственного поглощения этих производных фталоцианинового красителя вблизи $\lambda \sim 550$ нм. Визуально окраска образцов этих нанокомпозитов на рисунке 4г (где показаны также для сравнения образцы чистого ПММА) серо-коричневая, с минимальным искажением естественной цветопередачи.

3.2. Люминесцентная спектроскопия

Исследования спектров флуоресценции проводились на спектрофлуориметре СМ2203 в схеме «на отражение» под углом 30° в кюветах толщиной 5 мм с щелями размером 5 мм на монохроматорах возбуждения и регистрации в кюветах толщиной 10 мм.

На рисунке 5 приведены спектры флуоресценции дисперсии модифицированных нанотрубок ОУНТ-К в ДМФА при возбуждении излучением с двумя длинами волн: 610 и 650 нм. В то же время, для дисперсий ОУНТ и ОУНТ-СОСl, не модифицированных производными PcZn, флуоресценция отсутствует. На рисунке 6 показан спектры возбуждения флуоресценции дисперсии нанотрубок ОУНТ-К в ДМФА, с регистрацией излучения рядом с максимумом полосы излучения и на ее длинноволновом краю, который хорошо соответствуют спектру поглощения PcZn с максимумом на 675 нм. Аналогичные исследования были проведены для дисперсии модифицированных ОУНТ-К2 в ДМФА. Полученные спектры были подобны показанным на рисунках 5, 6.

3.3. Исследования спектров комбинационного рассеяния

Для проведения исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) свойств

многослойных углеродных нанотрубок навески МУНТ I после помещения в 1 мл 2-пропанола подвергались ультразвуковой обработке в течении 6 мин для создания коллоидного состава. При более длительном воздействии ультразвука состав с МУНТ I внедрялся в стенки полимерной пробирки, сформировав равномерное темное покрытие, которое не переходило в жидкость. Предположительно, это могло быть вызвано тем, что состав переходил в мелкодисперсную аморфную фазу.

После ультразвуковой обработки пробирки с дисперсией МУНТ I помещались в центрифугу для удаления осадка в течении 10 мин на 10 000 оборотах. Далее микродозатором забирался приповерхностный слой жидкости, который наносился на кремниевую подложку КДБ-10 три раза по 2 мкл, после чего образец высушивался в течении 30 мин при температуре 350°C на воздухе.

В случае МУНТ II ультразвуковая обработка аналогичного коллоидного состава могла длиться до 24

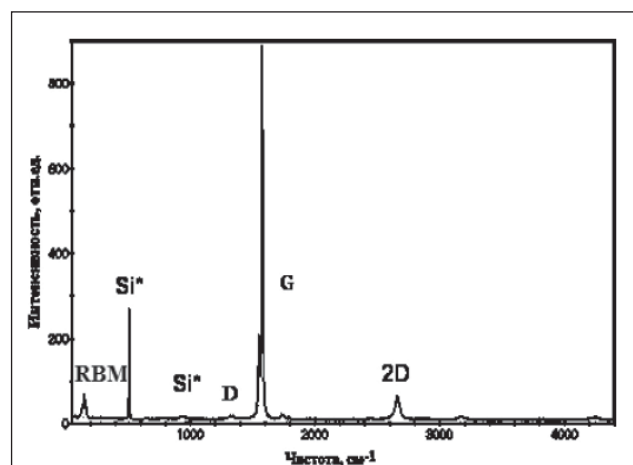


Рис. 7. • Спектр комбинационного рассеяния однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ

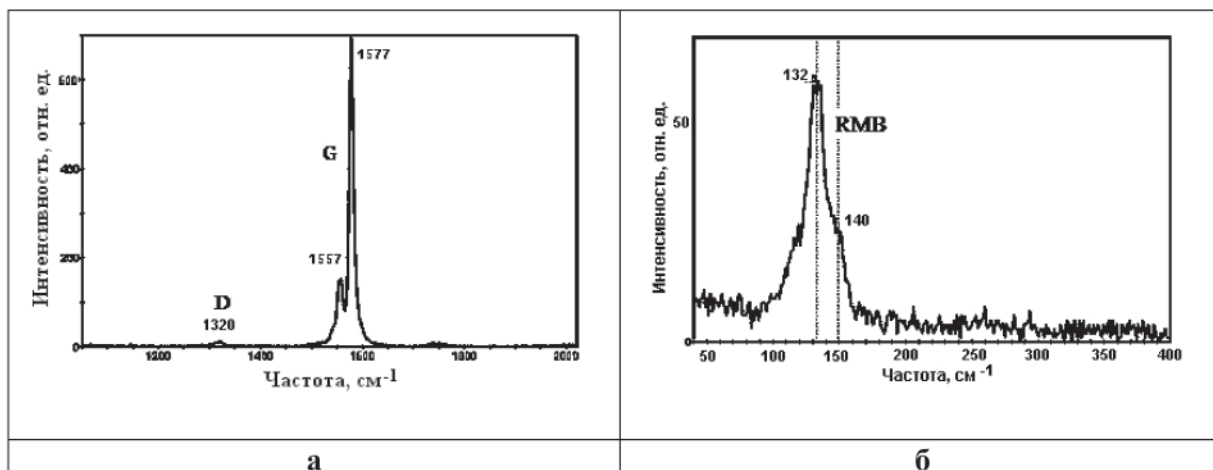


Рис. 8. • Спектры комбинационного рассеяния однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ в области G-пика (а) и RBM-пика (б)

часов без его осаждения на стенках пробирки. Дальнейшая процедура приготовления образцов с МУНТ II была аналогична случаю приготовления образцов МУНТ I.

Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились с использованием совмещенного сканирующего зондового микроскопа и конфокального микроскопа/спектрометра Centaur U HR. Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 532 нм, рабочая мощность – 2,5 мВт. В эксперименте использовался объектив Olympus 50x с числовой апертурой NA = 0,55.

Результаты измерений спектров для однослойных нанотрубок ОУНТ представлены на рисунках 7, 8, отличающихся диапазоном значений частоты ω . Как видно из рисунков 7, 8а, с такими нанотрубками был получен достаточно сильный сигнал СКР, близкий

к «идеальному». Соотношение интенсивностей пиков G/D равно 70, что говорит о высоком совершенстве кристаллической структуры ОУНТ. (G соответствует тангенциальной «графитовой» моде, присущей малодефектным УНТ; D – «алмазной» моде, характерной для дефектных УНТ). При этом в образце присутствуют ОУНТ как полупроводниковые, так и металлического типа, причем количество полупроводниковых ОУНТ превышает количество металлических в несколько раз (данный вывод проистекает из соотношения интенсивностей G– ($\omega = 1557 \text{ см}^{-1}$) и G+ ($\omega = 1577 \text{ см}^{-1}$) пиков. Отличительной чертой спектров ОУНТ является наличие радиальной «дышащей» RBM моды (рисунки 7, 8б). Наблюдается узкий разброс по пикам. Максимальная интенсивность сигнала наблюдается на $\omega = 132 \text{ см}^{-1}$, также можно выделить пик на $\omega = 149 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 8б).

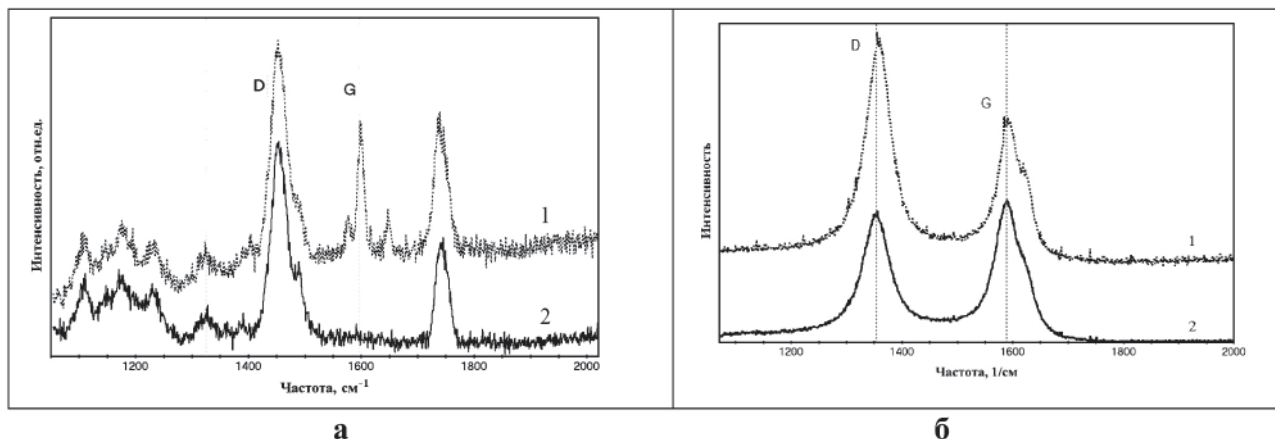


Рис. 9. • Спектры комбинационного рассеяния нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата ПММА и углеродных нанотрубок. а – однослойные (1) и многослойные МУНТ II (2) углеродные нанотрубки. б - многослойные углеродные нанотрубки МУНТ I (1) и МУНТ II (2).

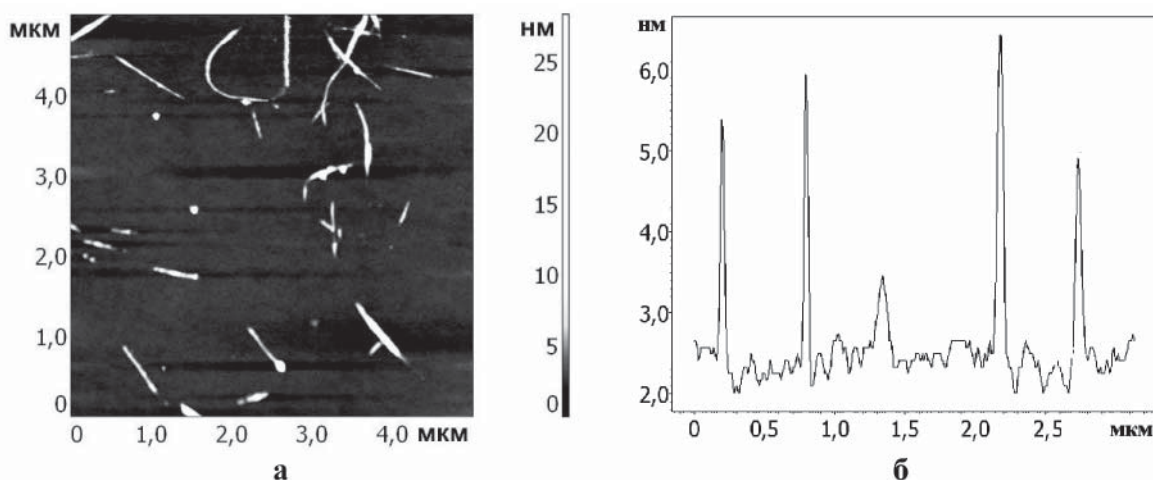


Рис. 10. • АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ. Размер кадра 40×12 мкм

При проведении исследований спектров комбинационного рассеяния нанокмпозитов ПММА:УНТ мощность возбуждающего ЛИ ($\lambda_{\text{ген}} = 532 \text{ нм}$) составляла 25 мВт. Так как ПММА представляет собой сложную органику, обладающую множеством связей, в исследуемых спектрах, помимо пиков, присущих УНТ, наблюдается много пиков полимерной основы нанокмпозита (рисунок 9). Все же на спектре нанокмпозита, содержащего карбоксилированные ОУНТ, отчетливо видны G+ и G- пики в области частот, которые характерны для C–C связи в гексагонах нанотрубок (рисунок 9а, кривая 1). Таким образом, однослойные нанотрубки при любой концентрации все же хорошо различимы на фоне матрицы ПММА, что соответствует их высокому коэффициенту диспергирования по всему объему матрицы.

Следует отметить, что на спектрах ПММА:ОУНТ обнаруживается новый пик в области 1648 см^{-1} , который ранее не наблюдался ни на спектрах комбинационного рассеяния ни ОУНТ, ни чистого ПММА. Природа эакого пика требует дополнительного изучения.

Сравнение качества МУНТ I и МУНТ II показывает идеальное совпадение частот пиков с $\omega = 1325 \text{ см}^{-1}$ (D-пик) и 1577 см^{-1} (G-пик), что определяется фундаментальными значениями параметров C–C связей в многослойных структурах (рисунок 9б). Различие наблюдается в соотношении интенсивностей пиков, которые характеризуют количество дефектов: образец МУНТ II, согласно данным СКР, обладает большим количеством дефектов, чем образец МУНТ I. Тем не менее, следует учитывать, что дефекты МУНТ могли накапливаться в процессе различной по времени ультразвуковой обработки.

4. Исследования материалов на основе углеродных нанотрубок методами атомно-силовой и электронно-просвечивающей микроскопии

Среди наиболее распространенных средств исследования наноматериалов выделяются методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) для сканирования топографии поверхности вещества и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяются для определения его объемной структуры.. В результате применения этих методов возможно определение степени агрегации и размеров агрегатов УНТ в различных матрицах, от чего зависит величина нелинейного рассеяния и, соответственно, ослабление интенсивности световых потоков, используемое в лимитерах ЛИ.

4.1. Исследования однослойных углеродных нанотрубок методом атомно-силовой микроскопии

Исследования методом АСМ проводились на микроскопе SOLVER-Pro с использованием стандартных кремниевых кантилеверов серии NSG30 в полуконтактном режиме на резонансной частоте 210 кГц. Результаты исследований характеристик однослойных карбоксилированных нанотрубок ОУНТ АСМ методом представлены на рисунках 10, 11.

При анализе АСМ-топографии образца ОУНТ на кремниевой пластине можно обнаружить наличие различного рода фрагментов на поверхности пластины с характерными латеральными размерами от долей мкм до 1,5 мкм и высотой от единиц до десяти нм (рис. 11). Тем не менее, УНТ трудно различимы на большом кадре. При уменьшении размера изображения начинают различаться очертания нитеобразных

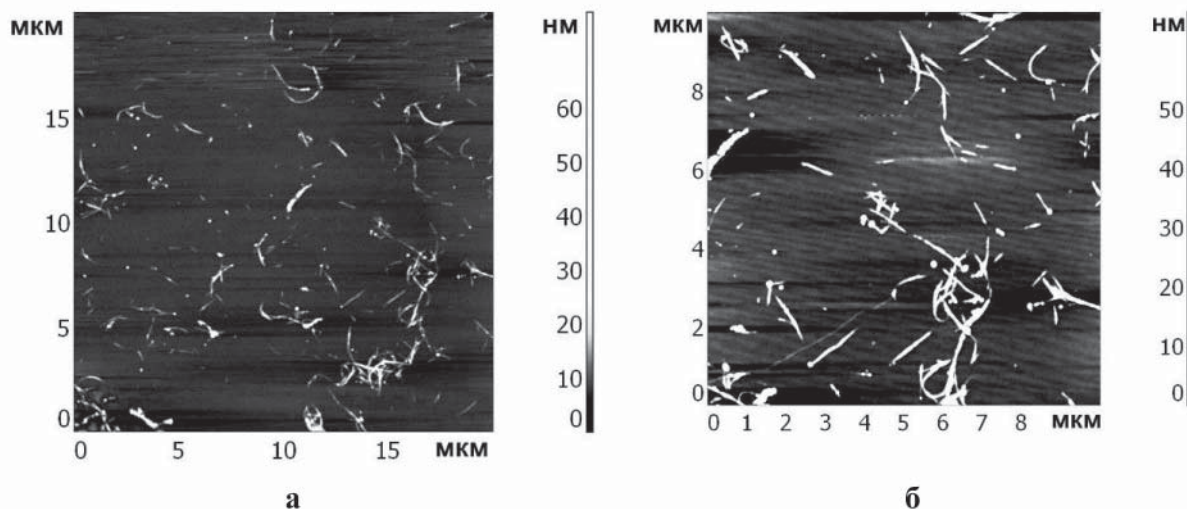


Рис. 11. • АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными углеродными нанотрубками ОУНТ. Размер кадров: а - 20×20 мкм, б - 10×10 мкм.

структур, длиной от 0,2 до 1,5 мкм (рис. 11а). При этом УНТ присутствуют как в агломератах (сгустках) частиц, так и в виде отдельных свободных «волокон». При этом большинство нанотрубок представлено именно в виде отдельных волокон, что свидетельствует о высокой степени диспергирования УНТ, так же как и относительно равномерном распределении ОУНТ на поверхности подложки. При увеличении разрешения можно оценить высоту нанотрубок (рис. 11б). Объяснение полученного узкого разброса по высотам может быть также дано в предположении высокой степени диспергирования функционализированных нанотрубок. При уменьшении размера изображения видно, что нанотрубки представлены в виде линейных или веретенообразных образований,

что говорит о высокой степени структурного совершенства нанотрубок, а также о наличии незначительного количества сгустков. Средний диаметр нанотрубки можно оценить как 2...4 нм (рис. 12).

Следует отметить совпадение вычисленного диаметра нанотрубок по АСМ с вычисленным по СКР спектрам (раздел 3). Сравнительные данные по свойства УНТ приведены в таблице 2.

4.2. Исследования многослойных углеродных нанотрубок МУНТ I методом атомно-силовой микроскопии

Результаты исследований характеристик нанотрубок МУНТ I методом атомно-силовой микроскопии представлены на рисунках 13...18. При исследовании образцов МУНТ I можно обнаружить

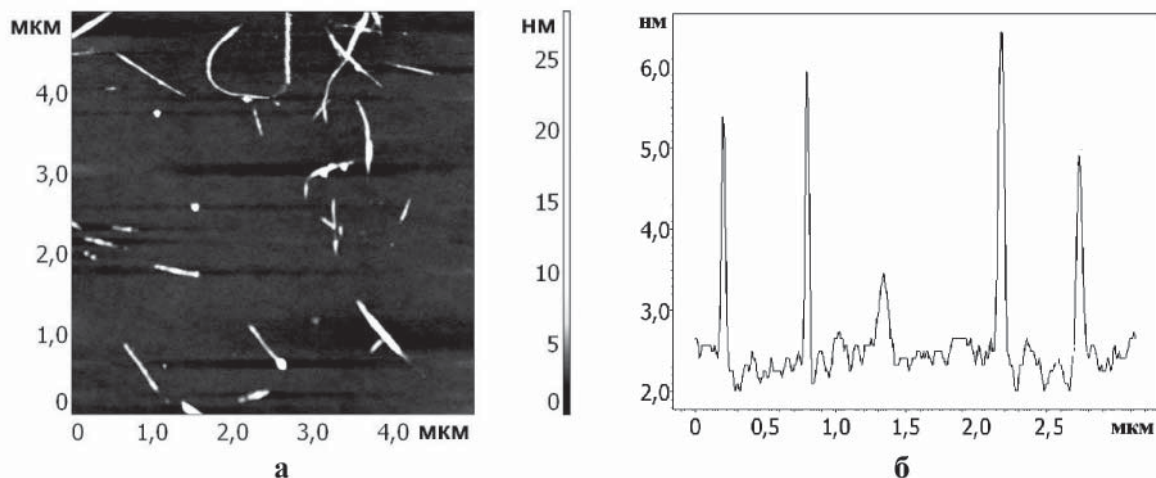
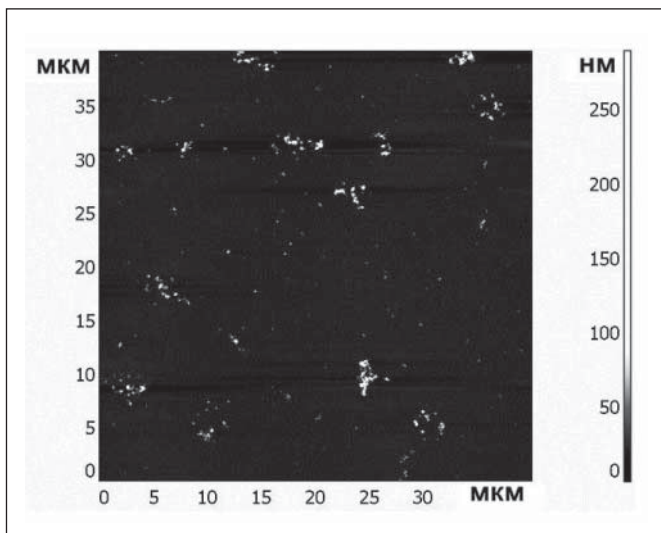


Рис. 12. • АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными ОУНТ (а) и профиль сечения нанотрубок (б). Диаметр нанотрубок 2...5 нм. Размер кадра 5×5 мкм.

Таблица 2 • Сравнительные характеристики однослойных (ОУНТ) и многослойных (МУНТ I и МУНТ II) углеродных нанотрубок по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии

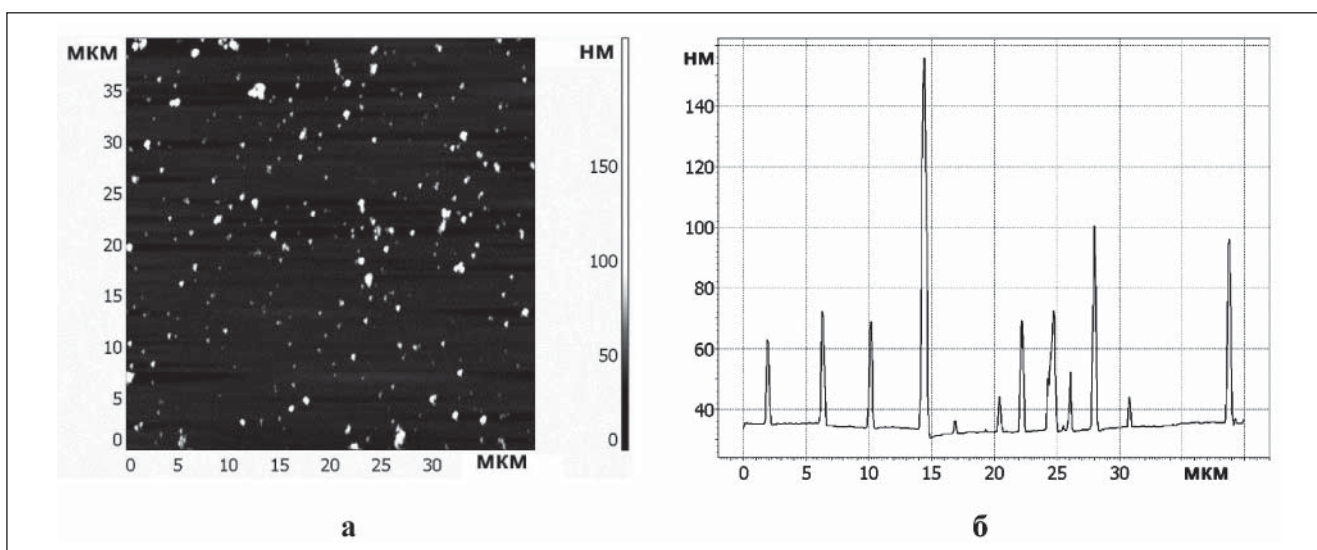
Тип УНТ	ОУНТ	МУНТ I	МУНТ II
Диаметр, нм	2 ± 1	5 ± 2	9 ± 3
Длина, мкм	$< 1,5$	< 3	< 5
Соотношение G/D	70	1,2	1
Диаметр по RBM-пику, нм	$1,8 \pm 0,2$	–	–
Дефектность	Очень низкая	Высокая	Очень высокая
Наличие примесей	минимальное	незначительное	наблюдается

**Рис. 13. •** АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 24 час ультразвуковой обработки. Размер кадра 40×40 мкм

наличие однотипных фрагментов на поверхности с характерными латеральными размерами от десятых долей до единиц мкм и высотой от единиц до

сотен нанометров (рисунок 13). Наличие отдельных УНТ трудно различимо. При уменьшении размера изображения присутствуют наночастицы высотой от 10 до 100 нм в агломератах и в виде отдельных шарообразных структур, а характерные нитеобразные структуры отсутствуют (рисунок 14). На рисунке 15, при дальнейшем уменьшении размера изображения, вышеуказанные наночастицы также присутствуют. Топографический анализ дает средний диаметр частиц в узком диапазоне 20...30 нм. Превышающие данные значения образования являются агломератами УНТ.

Объяснение отсутствия отдельных УНТ достаточно большой длины может быть дано, если предположить, что за 24 час ультразвуковой обработки нанотрубки могут быть разрушены до отдельных частиц размером менее 100 нм. При этом методами АСМ трудно определить реальную геометрию структур таких размеров: являются ли они продолговатыми, что характерно для кусков УНТ. Таким образом, с учетом предположения о механическом разрушении нанотрубок является целесообразным исследовать состав материала МУНТ I после не продолжительной ультразвуковой обработки.

**Рис. 14. •** АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 24 час ультразвуковой обработки (а) и профиль сечения, (б) Размер кадра 40×40 мкм. Высота наночастиц 10...140 нм.

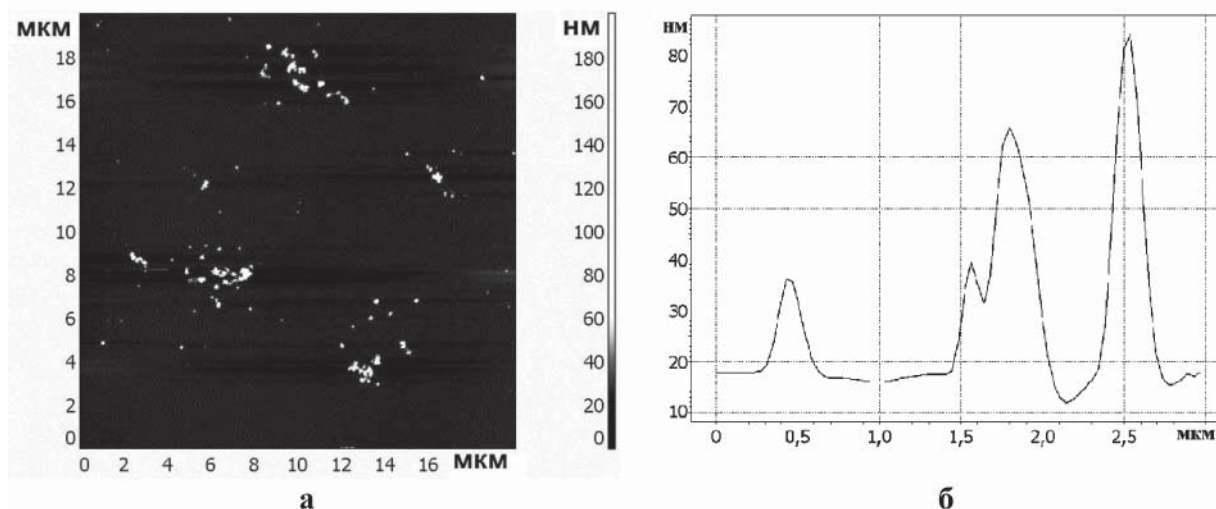


Рис. 15. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 24 час ультразвуковой обработки (а) и профиль сечения, (б) Высота наночастиц 20...60 нм. Размер кадра 18×18 мкм.

При исследовании образца МУНТ I после обработки ультразвуком в течение 6 мин можно обнаружить наличие характерных неразвившихся скоплений и пучков УНТ с характерными латеральными размерами от долей до 1...2 мкм и высотой от десятков единиц нм до 80 нм (рисунок 16). Тем не менее, отдельные нанотрубки все еще трудно различимы. При уменьшении размера изображения начинают различаться очертания нитеобразных переплетенных структур длиной от 0,3 до 3 мкм (рисунок 17). При этом УНТ присутствуют как в составе агломератов (рисунок 17а), так и в виде отдельных

свободных волокон (рисунок 18а). При увеличении разрешения можно оценить высоту нанотрубок. Следует отметить отличительную особенность наблюдаемых УНТ – относительную эластичность и планарность при покрытии нанотрубками поверхности кремния (рисунок 18а). Средний диаметр УНТ можно оценить как 2...6 нм (рисунок 18б). При этом разброс по диаметру очень узок и для большинства диаметр d составляет 5...6 нм, и хорошо воспроизводится для многих исследованных нанотрубок.

Объяснение наблюдаемой гибкости УНТ может быть дано в предположении высокой дефектности нанотрубок и их «шарнирному поведению» при адгезии на поверхности подложки. Данное предположение подтверждается тем фактом, что уже после 6 мин ультразвуковой обработки УНТ представлены в виде коротких нитей длиной менее 500 нм и тем, что при 24 час такой обработки отдельные нанотрубки практически не наблюдаются.

4.3. Исследования многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II методом атомно-силовой микроскопии

Результаты исследований характеристик нанотрубок МУНТ II методом атомно-силовой микроскопии представлены на рисунках 19...23. При исследовании образца МУНТ II можно обнаружить наличие различного рода фрагментов на поверхности с характерными латеральными размерами от долей микрона до 3...4 мкм и высотой от десятков единиц нанометров до сотен нанометров (рисунок 19). Тем не менее, отдельные углеродные нанотрубки трудно различить на большом кадре. При уменьшении размера изображения начинают различаться очертания нитеобразных структур, длиной от 0,5 до 5 мкм (рисунок 20). При этом

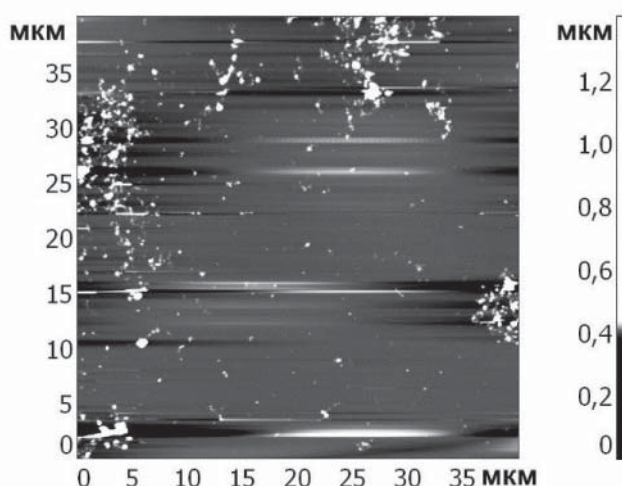


Рис. 16. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 мин ультразвуковой обработки. Размер кадра 40×40 мкм

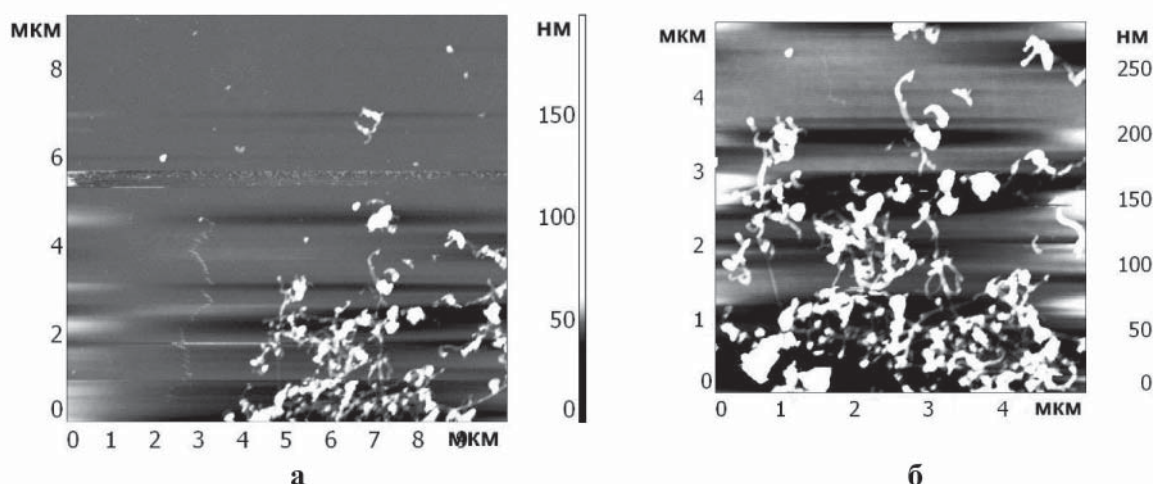


Рис. 17. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 минут ультразвуковой обработки. Размер кадра: а – 10×10 мкм, б – 5×5 мкм.

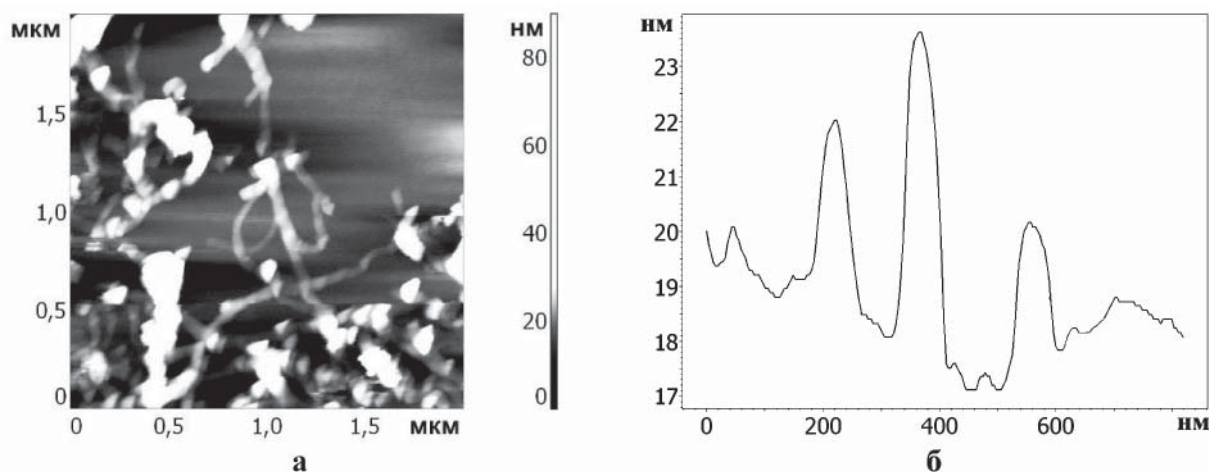


Рис. 18. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 мин ультразвуковой обработки (а) и профиль сечения нанотрубок (б). Размер кадра 2×2 мкм.

нанотрубки присутствуют как в агломератах аморфных частиц (рисунок 20а), так и в виде отдельных свободных волокон (рисунок 20б).

При дальнейшем увеличении разрешения можно оценить высоту МУНТ II, тем не менее, даже одна нанотрубка имеет большой перепад по высоте вдоль ее длины (рисунок 21). Средний диаметр нанотрубки можно оценить как не превышающий 11 нм. Тем не менее, если оценивать диаметр МУНТ II, как наименьшую высоту в сечении (рисунок 21б), то он составляет 6 нм, при этом данная величина хорошо воспроизводится для многих исследованных нанотрубок.

Объяснение высокого разброса по высотам МУНТ II может быть дано в предположении высокой нелинейности нанотрубок и их стремлении к закручиванию в спиралевидные или кольцевидные структуры (рисунок 22а). При этом из-за высокой

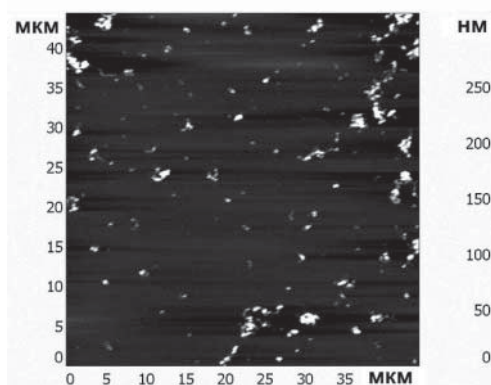


Рис. 19. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ II. Размер кадра 40×40 мкм

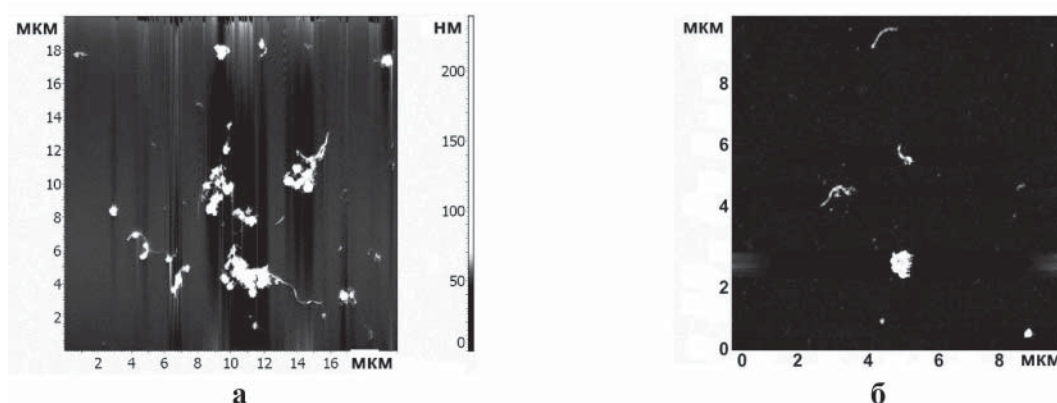


Рис. 20. -АСМ топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ II. Размер кадра: а - 20×20 мкм, б – 10×10 мкм.

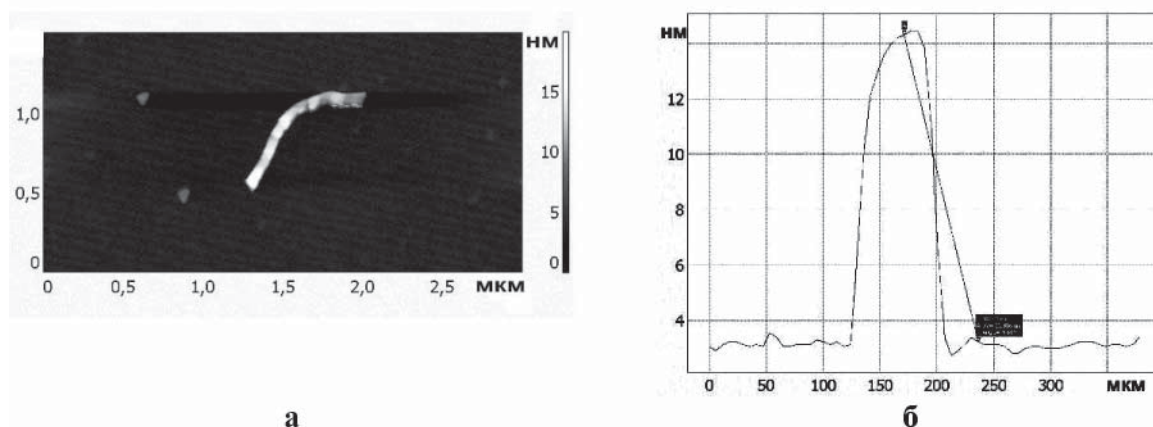


Рис. 21. -АСМ топография поверхности кремниевой пластины с одиночной многослойной углеродной нанотрубкой (а) МУНТ II и профиль сечения поперек нанотрубки (б). Высота нанотрубки ~ 11 нм. Размер кадра 3×1,5 мкм.

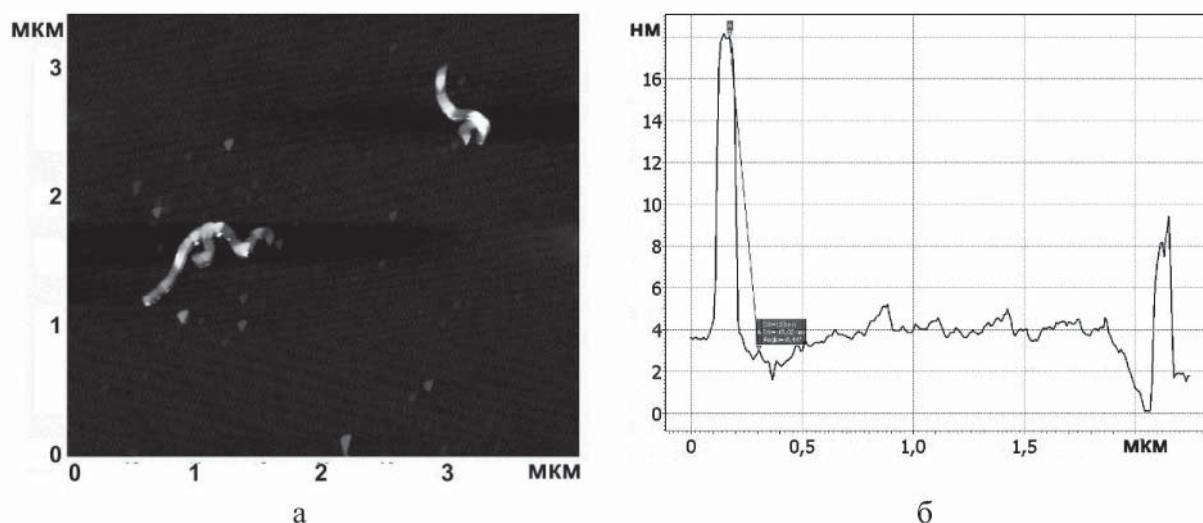


Рис. 22. -АСМ топография поверхности кремниевой пластины с несколькими многослойными углеродными нанотрубками (а) МУНТ II и профиль сечения поперек нанотрубок (б). Высота нанотрубок 6...12 нм. Размер кадра 4×3,5 мкм.

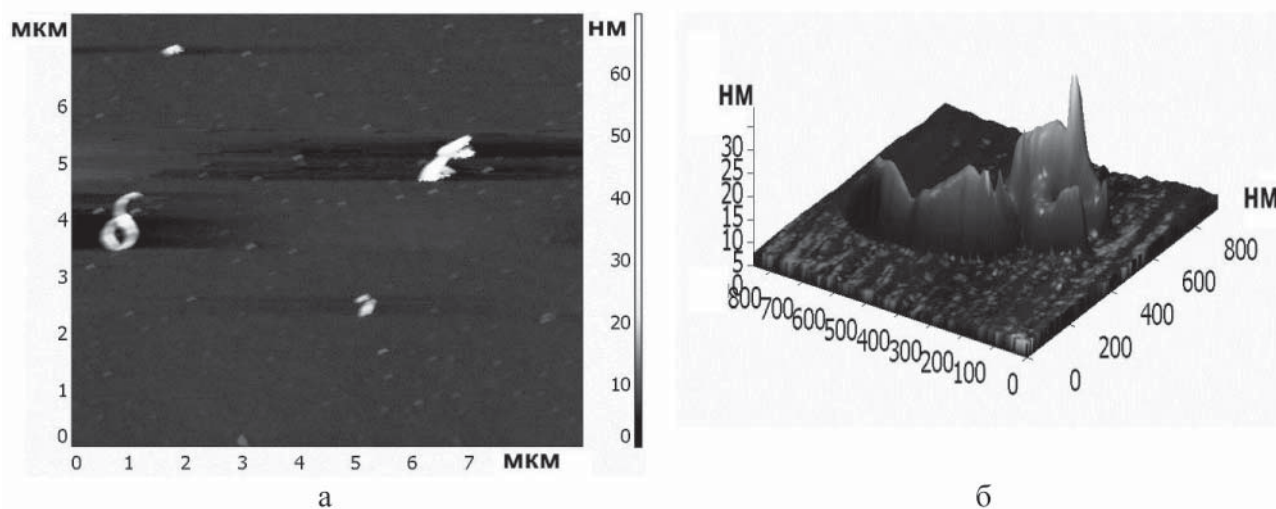


Рис. 23. •АСМ топография поверхности кремниевой пластины с винтообразной нанотрубкой (а) МУНТ II и реконструированное трехмерное изображение нанотрубки (б). Перепад высот по длине нанотрубки ~5 нм.

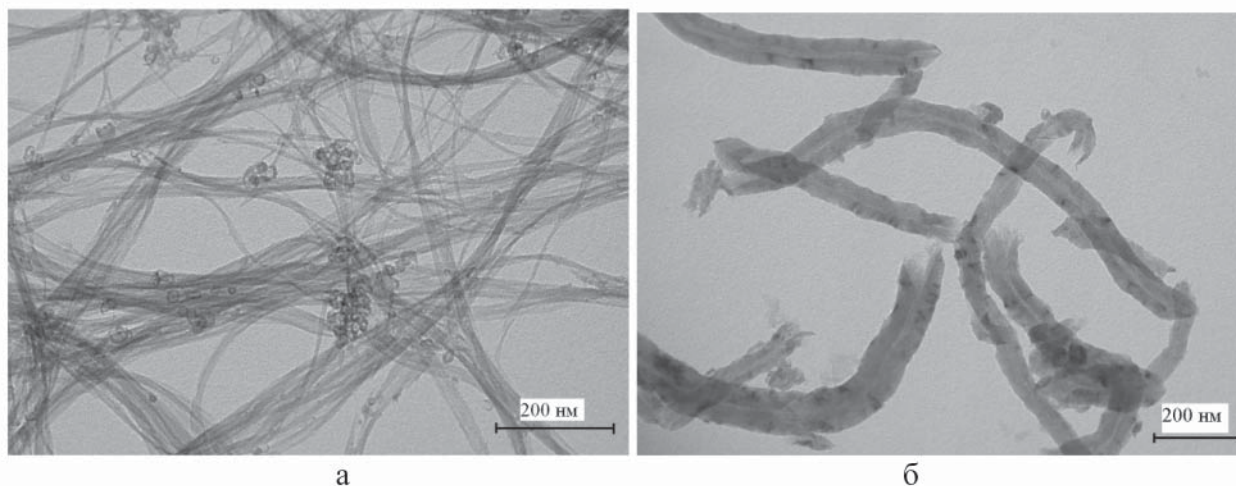


Рис. 24. •Микрофотографии углеродных нанотрубок ОУНТ (а) и МУНТ I (б), полученные на просвечивающем электронном микроскопе.

жесткости нанотрубок они не распрямляются на подложке, а закрепляются в виде «колен», выступающих над поверхностью (рисунок 23а). Таким образом, с учетом скручивания УНТ, диаметр МУНТ II можно оценить с высокой степенью точности в области 5...6 нм. При этом длина нанотрубки составляет от 300 до 4000 мкм (после ультразвуковой обработки в течении 24 часов).

4.4. Исследования многослойных углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии

На рисунке 24 показаны микрофотографии однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ и многослойных углеродных нанотрубок МУНТ I, полученные на просвечивающем электронном микроскопе

Philips CM12. Как видно из этого рисунка, нанотрубки сформированы в сгустки, причем диаметр ОУНТ (≤ 1 нм) намного больше, чем диаметр МУНТ (15...20 нм). Помимо ОУНТ, отмечается присутствие аморфных, предположительно, углеродных, частиц (рисунок 24а).

5. Нелинейно-оптические свойства дисперсных и композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок

5.1. Методика исследования нелинейного пропускания

В экспериментах по изучению нелинейно-оптических свойств наноматериалов использовался твердотельный импульсный АИГ:Nd лазер

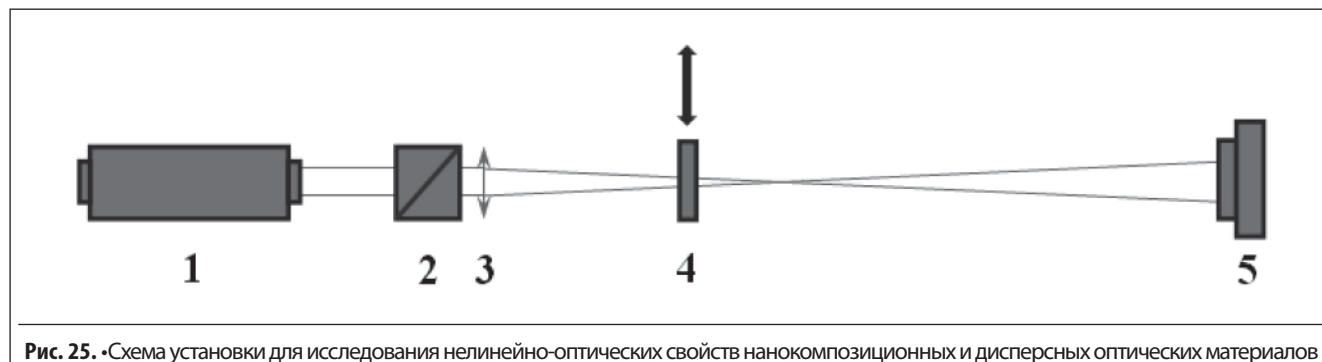


Рис. 25. -Схема установки для исследования нелинейно-оптических свойств нанокomпозиционных и дисперсных оптических материалов

LS-2132UTF, LOTIS TII со следующими параметрами лазерного излучения (ЛИ): длины волн генерации $\lambda_{\text{ген}}$ – 1064, 532 и 355 нм (I-III гармоники ЛИ), энергия в импульсе $E_{\text{имп}} = 50 \div 150$ мДж, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 7$ нс, частота повторения импульсов f до 15 Гц.

Измерения проводились методом прямого нелинейного пропускания (NLT) [42, 43]. Максимальная плотность мощности фокусируемого ЛИ достигала соответственно ~ 250 МВт/см² ($\lambda_{\text{ген}} = 355$ нм), ~ 400 МВт/см² ($\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм) и ~ 350 МВт/см² ($\lambda_{\text{ген}} = 1064$ нм).

Схема установки для исследования зависимости пропускания ЛИ T от W в исследуемых образцах методом NLT приведена на рисунке 25. Излучение лазера (1) фокусировалось длиннофокусной положительной сферической линзой $F = 500$ мм (3). Ослабление интенсивности ЛИ для измерения зависимости $T(W)$ проводилось при помощи призмы Глана (2) Кювета с дисперсией или образец нанокomпозита (4) располагались в сходящемся пучке и автоматически сканировались в плоскости, перпендикулярной оптической оси системы для предотвращения влияния эффекта

накопления изменений оптических свойств образцов, вызванных их обесцвечиванием. Регистрация энергии импульса излучения, прошедшего через среду, осуществлялась термоголовками 3А (высокочувствительной при малой энергии падающего ЛИ) и 12А (средней чувствительности) Ophir (5). Результаты измерений линейного (начального) пропускания T_0 и нелинейного пропускания $T(W)$ кювет с жидкостными образцами нормировались на пропускание аналогичных кювет сравнения с чистым растворителем.

5.2. Исследование нелинейного пропускания дисперсных наноматериалов

5.2.1. Результаты исследований при облучении на длине волны 1064 нм

На рисунках 26, 27 представлены зависимости пропускания от плотности мощности ЛИ $T(W)$ ($\lambda_{\text{ген}} = 1064$ нм) в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в трех растворителях, при нескольких значениях начального (линейного) пропускания жидкости T_0 . Коэффициент ослабления КО в водной дисперсии

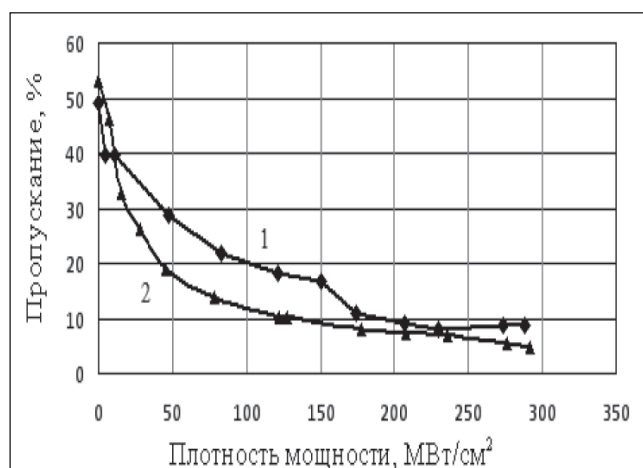


Рис. 26. -Зависимость пропускания лазерного излучения на длине волны 1064 нм от плотности мощности лазерного излучения дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в воде (1) и диметилформамиде (2), при линейном пропускании дисперсии $T_0 = 50\%$. Толщина кюветы 5 мм.



Рис. 27. -Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм в дисперсии карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в тетрагидрофуране (1) и воде (2) при линейном пропускании $T_0 = 70\%$. Толщина кюветы 5 мм.

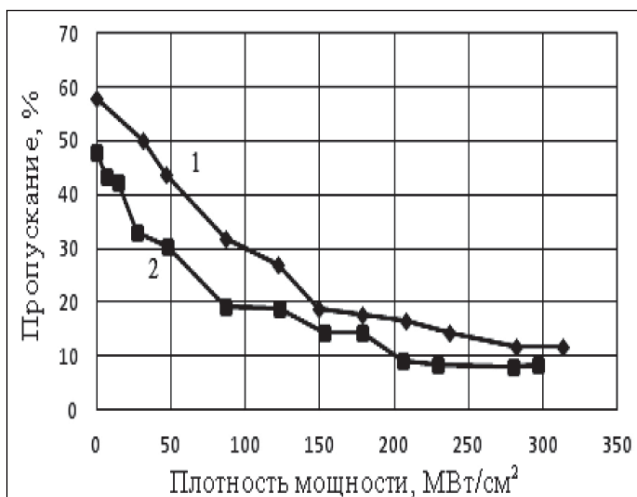


Рис. 28. •Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм дисперсий функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании $T_0 = 58$ и 48 % соответственно. Толщина кюветы 5 мм.

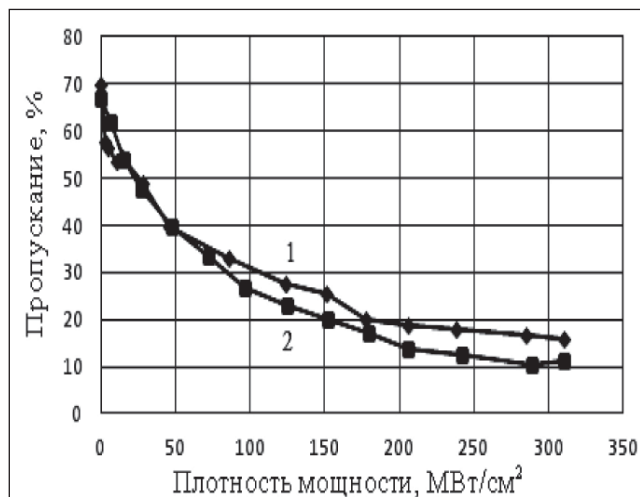


Рис. 29. •Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм дисперсий функционализированных многослойных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании $T_0 = 70$ %. Толщина кюветы 5 мм.

ОУНТ-СОСІ выше при меньшем значении $T_0 = 50$ % и равен ~ 5 . В случае дисперсии ОУНТ-СОСІ в ДМФА КО ~ 4 при $T_0 = 70$ %. Для дисперсии ОУНТ-СОСІ в ТГФ значение КО выше, чем в ДМФА, и равно ~ 14 при $T_0 = 50$ %.

На рисунках 28, 29 представлены зависимости $T(I)$ в дисперсиях многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II, функционализированных комплексом ПЭПА_ТЭГ (полиэтиленгликоль+полиамин/тетраэтиленгликоль) (МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ), в двух растворителях, при двух

значениях T_0 . Значение КО в водной дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ выше при меньшей величине $T_0 = 58$ % и равно ~ 5 , а в случае дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в ТГФ КО выше, чем в случае водной дисперсии и составляет ~ 7 при большом значении $T_0 = 67$ %.

5.2.2. Результаты исследований при облучении на длине волны 532 нм

На рисунках 30, 31 представлены зависимости $T(I)$ в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСІ в трех

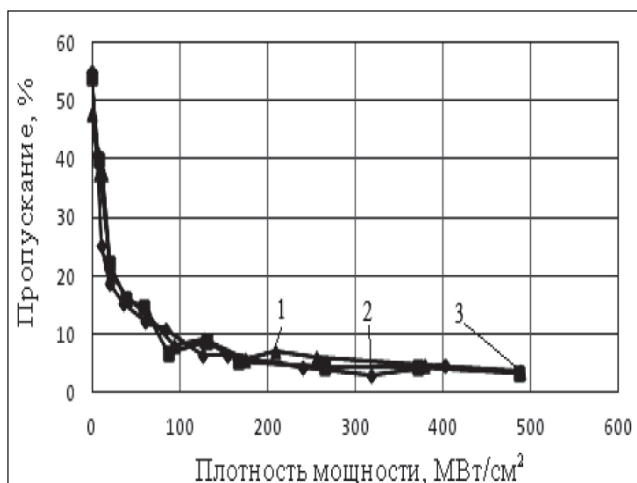


Рис. 30. •Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСІ в воде (1), тетрагидрофуране (2) и диметилформамиде (3) при линейном пропускании $T_0 = 55$ %. Толщина кюветы 5 мм.

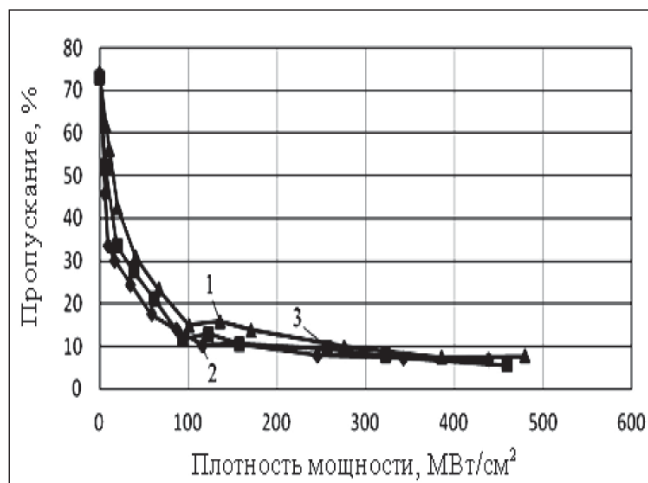


Рис. 31. •Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСІ в воде (1), тетрагидрофуране (2) и диметилформамиде (3) при линейном пропускании $T_0 = 75$ %. Толщина кюветы 5 мм.

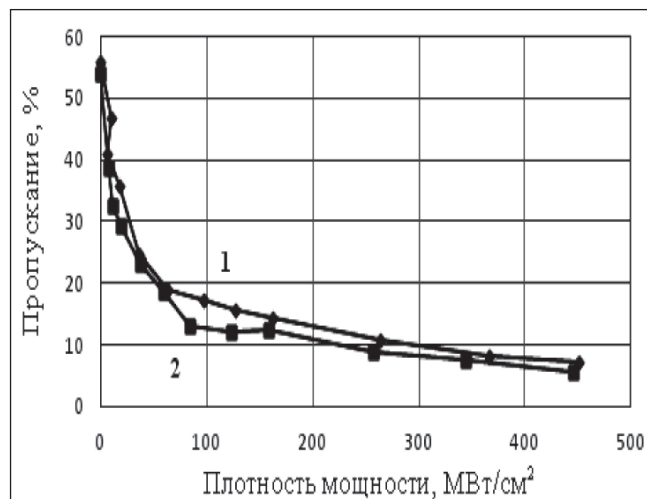


Рис. 32. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для дисперсии функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании $T_0 = 55\%$. Толщина кюветы 5 мм.

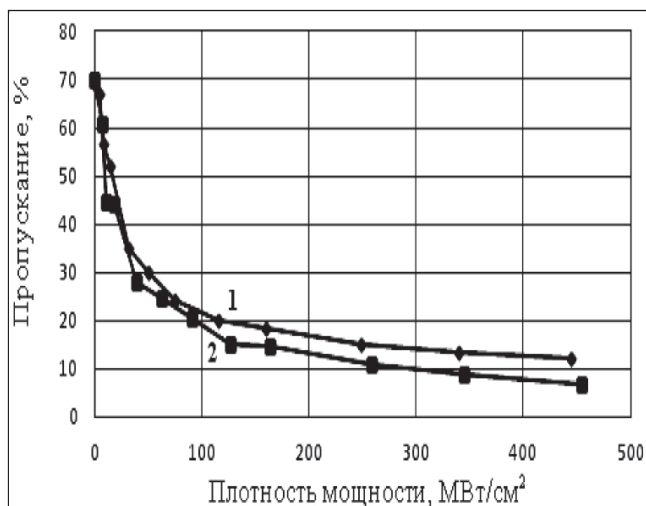


Рис. 33. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для дисперсии функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании $T_0 = 70\%$. Толщина кюветы 5 мм.

растворителях, при двух значениях T_0 . Как видно из этих рисунков, КО в водной дисперсии ОУНТ-COCl выше при большом значении $T_0 = 75\%$ и равен ~ 12 . В случае дисперсии ОУНТ-COCl в ДМФА КО примерно один и тот же при $T_0 = 55\%$ и 75% и равен ~ 15 . Для дисперсии ОУНТ-COCl в ТГФ КО выше, чем в водной дисперсии УНТ и в дисперсии УНТ в ДМФА при меньшем значении $T_0 = 55\%$, и равен ~ 15 .

На рисунках 32, 33 представлены зависимости $T(W)$ ($\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм) в дисперсиях нанотрубок

МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в двух растворителях, при двух значениях T_0 . На рисунке 32 показана зависимость $T(W)$ для дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде и тетрагидрофуране при значении $T_0 = 55\%$. Рисунок 33 иллюстрирует зависимость $T(W)$ для дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в ТГФ в воде и тетрагидрофуране при значении $T_0 = 70\%$. КО в водной дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ немного выше при меньшем значении $T_0 = 56\%$ и равен ~ 8 . В случае

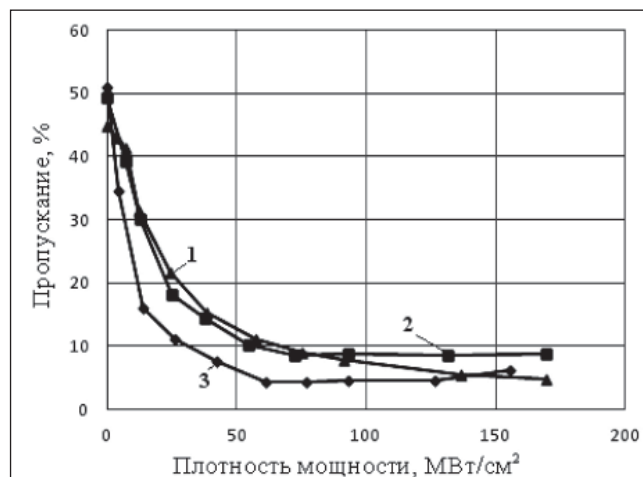


Рис. 34. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в воде (1), диметилформамиде (2) и тетрагидрофуране (3) при линейном пропускании 50%. Толщина кюветы 5 мм.

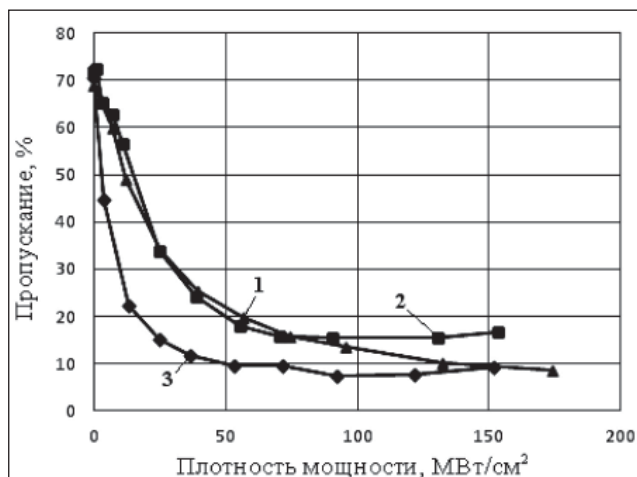


Рис. 35. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в воде (1), диметилформамиде (2) и тетрагидрофуране (3) при линейном пропускании 70%. Толщина кюветы 5 мм.

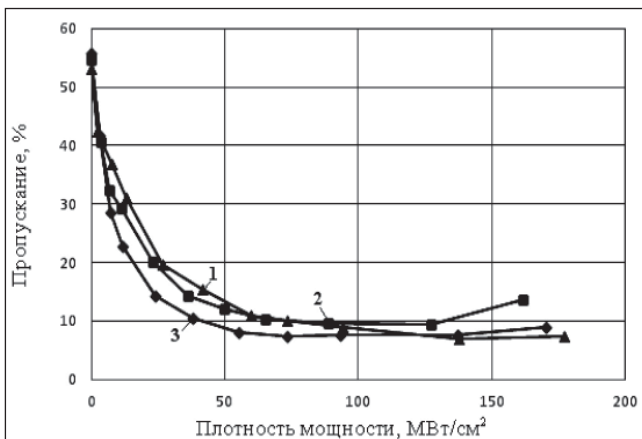


Рис. 36. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2), а также для дисперсии 2/4-слойных углеродных нанотрубок УНТ РХТУ в диметилформамиде (3) при линейном пропускании 70. Толщина кюветы 5 мм.

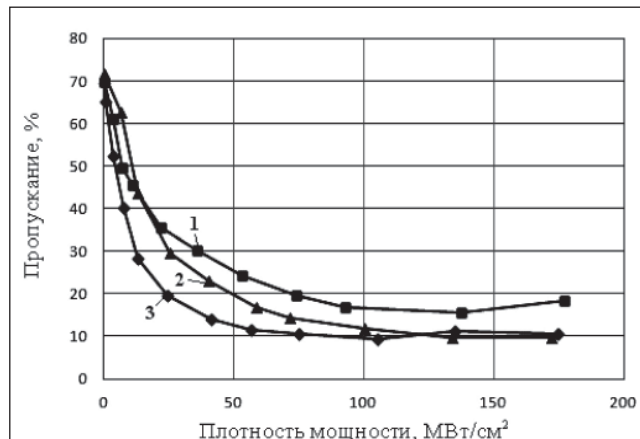


Рис. 37. Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в тетрагидрофуране (1) и воде (2), а также для дисперсии 2/4-слойных углеродных нанотрубок УНТ РХТУ в диметилформамиде (3) при линейном пропускании 55. Толщина кюветы 5 мм.

дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в ТГФ, КО выше при большем значении $T_0 = 70\%$ и равен ~ 10 .

5.2.3. Результаты исследований при облучении на длине волны 355 нм

На рисунках 34, 35 представлены зависимости $T(W)$ в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в трех растворителях, при двух значениях T_0 . На рисунке 34 показана зависимость $T(W)$ для дисперсии ОУНТ-COCl в воде, ДМФА и ТГФ при значениях $T_0 = 50$. На рисунке 35 показана зависимость $T(W)$ для дисперсии ОУНТ-COCl в воде, ДМФА и ТГФ при значениях $T_0 = 70$. Как видно из этих рисунков, КО в водной дисперсии ОУНТ примерно один и тот же при значениях $T_0 = 45$ и 69% и равен ~ 10 . В случае дисперсии ОУНТ в ДМФА КО также один и тот же, при $T_0 = 49$ и 72% и равен ~ 11 . Для дисперсии ОУНТ-COCl в ТГФ КО = 17 при меньшем значении $T_0 = 51\%$.

На рисунках 36, 37 показаны зависимости $T(W)$ дисперсий функционализированных многослойных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в воде и тетрагидрофуране, а также УНТ РХТУ в диметилформамиде при линейном пропускании $T_0 = 55\%$ (рисунок 36) и $T_0 = 70\%$ (рисунок 37). Как видно из этих рисунков, КО ~ 11 в водной дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ при меньшем значении $T_0 = 53\%$. В случае дисперсии МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ в ТГФ КО ~ 9 при $T_0 = 55$ и 70% . Для дисперсии нанотрубок УНТ РХТУ в ДМФА КО ~ 8 при меньшем значении $T_0 = 56\%$.

5.3. Исследование нелинейного пропускания композитных наноматериалов

В случае композитных образцов с УНТ результаты измерений $T(W)$ нормировались на пропускание

аналогичных композитных образцов без УНТ, что особенно важно при их УФ облучении в случае больших значений W , потенциально способных вызвать изменение оптических свойств образцов.

5.3.1. Результаты исследований при облучении на длине волны 532 нм

На рисунке 38 представлены зависимости $T(W)$ для композитов на основе полиметилметакрилата ПММА с функционализированными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ-COCl, ОУНТ-К и ОУНТ-K2, для трех значений $T_0 = 80$ (1), 73 (2) и 61% (3). Как видно из рисунка, КО выше в случае использования нанотрубок ОУНТ-COCl и равен ~ 15 .

5.3.2. Результаты исследований при облучении на длине волны 1064 нм

На рисунке 39 представлены зависимости $T(W)$ для композитов на основе ПММА с диметилформамидом и многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I, для двух значений $T_0 = 65\%$. Как видно из рисунка, КО ~ 11 при $T_0 = 65\%$.

Приведенные выше результаты измерений коэффициента ослабления ЛИ сведены в таблицу 3. Как видно из этой таблицы, наибольшее ослабление ЛИ ~ 14 на длине волны 1064 нм достигается в дисперсии однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ в тетрагидрофуране. На длине волны 532 нм наибольшее ослабление ЛИ ~ 15 получается с композите ПММА с многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I. На длине волны 355 нм наибольшее ослабление ЛИ ~ 17 получается в дисперсии функционализированных нанотрубок СОУНТ в тетрагидрофуране.

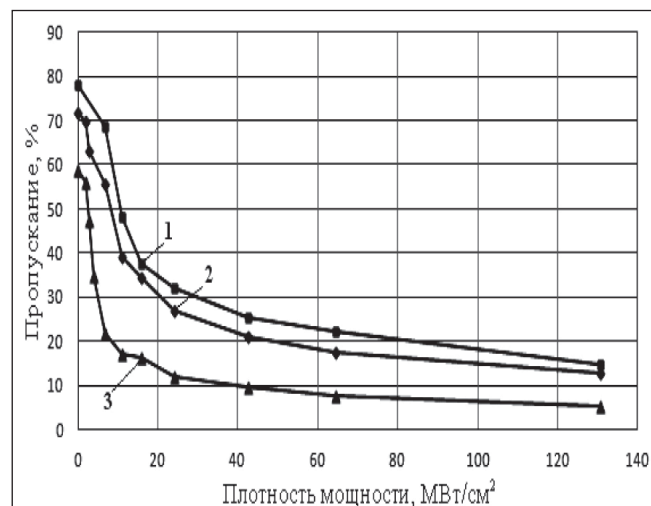


Рис. 38. Зависимости пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для композитов на основе полиметилметакрилата с функционализированными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ-СОС1, ОУНТ-К и ОУНТ-К2 при линейном пропускании 80 (1), 73 (2) и 61 % (3).

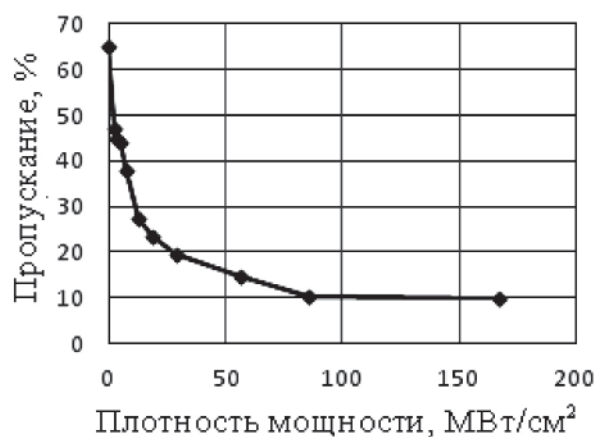


Рис. 39. Зависимости пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм для композитов на основе полиметилметакрилата с многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I при линейном пропускании 65 %

Закключение

Основными потребителями нелинейных нанокомпозиционных и дисперсных материалов на основе углеродных нанотрубок могут быть предприятия оптической и лазерной промышленности, использующие лазеры для обработки промышленных

материалов, таких предприятий в России насчитывается порядка одной тысячи. Мощные лазеры применяются в таких приборах, как лазерные сварочные аппараты и резакы, лазерные дальномеры, лазерные хирургические аппараты, лазерные микроскопы, лазерные спектрофотометры, лазерные системы целеуказания.

Таблица 3 • Результаты измерений коэффициента ослабления лазерного излучения КО_{макс}

№	Длина волны, нм	Растворитель	Тип нанотрубок	КО _{макс}
1	1064	Вода	ОУНТ	5
2		ДМФА		4
3		ТГФ		14
4		Вода	МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ	5
5		ТГФ		7
6	532	Вода	ОУНТ	12
7		ДМФА		15
8		ТГФ		15
9		Вода	МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ	8
10		ТГФ		10
11	355	Вода	ОУНТ	10
12		ДМФА		11
13		ТГФ		17
14		Вода	МУНТ II/ПЭПА_ТЭГ	11
15		ТГФ		9
16		ДМФА	УНТ РХТУ	8
17	532	ПММА/ДМФА5%	ОУНТ-СОС1	15
18			ОУНТ-К	5
19			ОУНТ-К2	5
20	1064		МУНТ I	11

Нелинейные наноконпозиционные и дисперсные материалы на основе углеродных нанотрубок могут быть использованы в приборах для защиты органов зрения и светочувствительных элементов оптических сенсоров от поражающего действия мощного лазерного излучения. В медицине разрабатываемые материалы могут использоваться для защиты от излучения хирургических скальпелей в качестве защитных очков, экранов, а также составов, которые наносятся на здоровые участки тканей с целью предохранения их повреждения. Результаты настоящих исследований могут быть внедрены в отрасли промышленности с высокой степенью проникновения лазерной техники. Проведенные исследования направлены на решения задач, которые соответствуют приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Индустрия наносистем», «Науки о жизни», «Перспективные виды вооружения, военной и специальной техники» и критическим технологиям Российской Федерации «Базовые и критические военные и промышленные технологии для создания перспективных видов вооружения, военной и специальной техники».

Авторы признательны сотрудникам ООО «НПФ «ДЕЛТАРУС» Пономаревой О.В. и Пономареву Е.А. за передачу результатов технологических испытаний материалов и сотруднику МИЭТ Ичкитидзе Л.П. за ценные консультации.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014...2020 годы» (Соглашение 14.575.21.0089) и гранта Президента РФ МК-5975.2015.8.

Список литературы

1. Tutt L.W., Boggess T.F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Prog. Quant. Electr.*, 1993. Vol. 17. Pp. 299...338.
2. Hollins R.C. Goals, architectures and materials for broadband eye protection. *Nonlinear Optics*, 2001. Vol. 27. Pp. 1...11.
3. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Селищев С.В. под ред. Ю.А. Чаплыгина. Лазерный метод создания биосовместимых наноматериалов с углеродными нанотрубками. «Нанотехнологии в электронике», вып. 2 // М.: Техносфера, 2013. С. 407...448.
4. Sliney D.H., Dennis J.E. Safety concerns about laser pointers. *J. Laser Appl.*, 1994. Vol. 6. Pp. 159...164.
5. Guiliano C.R., Hess L.D. Reverse saturable absorption *IEEE J. Quant. Electr.*, 1967. Vol. 3. Pp. 358...367.
6. Грязнов Ю.М., Лебедев О.Л., Частов А.А. О затемняющихся растворах фталоцианинов. *ЖПС*, 1969. Т. 11. С. 76...78.
7. Протокол IY от 05.10.95 г. Конференции Государственных участников Конвенции о запрещении или ограничении применения конкретных видов обычного оружия, которые могут считаться наносящими чрезмерные повреждения или имеющими неизбирательное действие, по рассмотрению действия конвенции // Вена, 25.09-13.10.1995.
8. Третьяков Ю.Д. Эволюция наноматериалов, наночастиц, наноструктур и проблемы здоровья. *Российские нанотехнологии*. 2011. № 11. № 1(8). С. 50...59.
9. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Letts.*, 1997. Vol. 22. № 24. Pp. 1843...1845.
10. Albota M., Beljonne D., Brédas J.-L., Ehrlich J.E., Fu J.-Y., Heikal A.A., Hess S.E., Kogej T., Levin M.D., Marder S.R., McCord-Maughon D., Perry J.W., Röckel H., Rumi M., Subramanian G., Webb W.W., Wu X.-L., Hu C. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*. 1998. Vol. 281. Pp. 1653...1656.
11. Van Stryland E.W., Wu Y.Y., Hagan D.J. Optical limiting with semiconductors. *JOSA*. 1988. Vol. 5. № 9. Pp. 1988...1994.
12. Hagan D.J., Van Stryland E.W., Y.Y.Wu, Wei T.H., Sheik-Bahae M., Said A., Mansour K., Young J., Soileau M.J. Passive broadband high-dynamic-range semiconductor limiters. *Proc. SPIE*, 1989. Vol. 1105. Pp. 103...113.
13. Cronin-Golomb M., Yariv. A. Optical limiters using photorefractive nonlinearities. *J. Appl. Phys.*, 1985. Vol. 57. № 11. Pp. 4906...4910.
14. Heinrich M., Eilenberger F., Keil R., Dreisow F., Suran E., Louradour F., Tünnermann A., Pertsch T., Nolte S., Szameit A. Optical limiting and spectral stabilization in segmented photonic lattices. *Optics Express*. 2012. Vol. 20. № 24. Pp. 27299...27310.
15. Герасименко А.Ю., Подгаецкий В.М. Ограничение интенсивности лазерного излучения с помощью бинарных расслаивающихся растворов. *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 7. С. 591...594.
16. Hoffman R.C., Stetyich K.A., Potember R.S. Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives. *JOSA B*, 1989. Vol. 6. № 4. Pp. 772...777.
17. Perry J.W., Mansour K., Lee I.-Y.S., Wu X.-L., Bedworth P.V., Chen C.-T., Ng D., Marder S.R., Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996. Vol. 273. Pp. 1533...1536.
18. Копылова Т.Н., Луговский А.П., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Светличный В.А. Ограничитель интенсивности лазерного излучения на основе полиметиновых красителей. *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36. № 3. С. 274...279.
19. Белоусова И.М., Данилов О.Б., Сидоров А.И. Нелинейно-оптические ограничители лазерного излучения. *Оптический журнал*. 2009. Т. 76. С. 71...84.
20. Sun X., Ju R.Q., Xu G.Q., Hor T.S.A., Ji W. Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 1998. Vol. 73. Pp. 3632...3634.
21. James D.B., McEwan K.J. Bubble and refractive processes in carbon suspensions. *Nonlinear Optics*, 1999. Vol. 21. Pp. 377...389.
22. Chen P., Wu, Sun X., Lin J., Ji W., Tan K.L. Electronic structure and optical limiting behavior of

- carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1999. Vol. 82. Pp. 2548...2551.
23. Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В. Лазерно-индуцированные процессы в наноконпозитах с фуллеренами и нанотрубками в ИК-области спектра. *Письма в ЖТФ*, 2006. Т. 32. № 16. С. 10...17.
24. Chernov A.I., Obratsova E.D., Lobach A.S. Optical properties of polymer films with embedded single-wall carbon nanotubes. *Phys. stat. sol.*, 2007. Vol. 244. Pp. 4231...4235.
25. Wang J., Blau W.J. Solvent effect on optical limiting properties of single-walled carbon nanotube dispersions. *J. Phys. Chem. C.*, 2008. Vol. 112. Pp. 2298...2303.
26. Светличный В.А., Изаак Т.И., Подгаецкий В.М., Герасименко А.Г. Ультрадисперсные системы, как лимитеры интенсивности лазерного излучения. *Нанотехника*. 2009. № 1. С. 94...99.
27. Liu Z.B., Xu Y.F., Zhang X.Y., Zhang X.L., Chen Y.S., Tian J.G. Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties. *J. Phys. Chem. B.*, 2009. Vol. 113. № 29. Pp. 9681...9686.
28. Михеев Г.М., Кузнецов В.Л., Булатов Д.Л., Могилева Т.Н., Мосеев С.И., Ищенко А.В. Оптическое ограничение и просветление в суспензии углеродных наночастиц с луковичной структурой. *Квантовая электроника*. 2009. Т. 39. С. 342...346.
29. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В., Булатов Д.Л., Ванюков В.В. Нелинейное рассеяние света в суспензиях углеродных нанотрубок. *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 1. С. 45...50.
30. Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Окотруб А.В., Ванюков В.В. Формы световых импульсов при нелинейном рассеянии лазерного излучения в водной суспензии углеродных нанотрубок. *Письма в ЖТФ*, 2010. Т. 36. № 5. С. 1...10.
31. Wang J., Früchtl D., Sun Z.Y., Coleman J.N., Blau W.J. Control of optical limiting of carbon nanotube dispersions by changing solvent parameters. *J. Phys. Chem. C.*, 2010. Vol. 114. Pp. 6148...6156.
32. Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С. Теоретическое исследование зависимости ослабления импульсного лазерного излучения фуллеренсодержащими растворами от длительности импульса. *Оптика и спектроскопия*. 2001. Т. 91. № 5. С. 974...979.
33. Wang J., Liao K., Früchtl D., Tian Y., Gilchrist A., Alley N.J., Andreoli E., Aitchison B., Nasibulin A.G., Byrne H.J., Kauppinen E.I., Zhang L., Blau W.J., Curran S.A. Nonlinear optical properties of carbon nanotube hybrids in polymer dispersions. *Mater. Chem. Phys.*, 2012. Vol. 133. № 2. Pp. 992...997.
34. Белоусова И.М., Данилов О.Б., Виденичев Д.А., Волинкин В.М., Веденяпина Ж.Б., Кисляков И.М., Муранова Г.А., Муравьева Т.Д., Рыжов А.А. Модули защиты глаз от лазерного излучения в наблюдательных приборах. *Оптический журнал*. 2013. Т. 80. № 1. С. 24...33.
35. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Савельев М.С., Подгаецкий В.М. Исследование нелинейных характеристик дисперсных сред на основе углеродных нанотрубок. *Нанотехника*. 2013. № 3(35). С. 99...104.
36. Videnichev D.A., Belousova I.M. Optical limiting of high-rate laser pulses by carbon nanofibers suspended in polydimethylsiloxane. *Applied Physics B*, 2014. Vol. 115. № 3. Pp. 401...406.
37. Кнерельман Е.И., Зверева Г.И., Кислов М.Б., Давыдова Г.И., Крестинин А.В. Характеризация продуктов на основе однослойных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота. *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. С. 24...31.
38. Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение. *Рос. Хим. Ж.*, 2008. Т. 52. С. 39...43.
39. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Негров В.Л., Меметов Н.Р., Пасько А.А., Блинов С.В., Турлаков Д.А. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала «Таунит». *Наноиндустрия*, 2007. № 2. С. 24...26.
40. Tolbin A.Yu., Khabashesku V.N., Tomilova L.G. Synthesis of phthalocyanine tert-butyl ligand conjugates with fluorinecontaining single-walled carbon nanotubes having mobile ether bonds. *Mendeleev Commun.*, 2012. Vol. 22. Pp. 59...61.
41. Раков Э.Г., Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 3...26.
42. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Optics Letters*, 1997. Vol. 22. № 24. Pp. 1843...1845.
43. Светличный В.А., Изаак Т.И., Подгаецкий В.М., Герасименко А.Г. Ультрадисперсные системы, как лимитеры интенсивности лазерного излучения. *Нанотехника*. 2009. № 1. С. 94...99.

References

1. Tutt L.W., Boggess T.F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Prog. Quant. Electr.*, 1993. Vol. 17. Pp. 299...338.
2. Hollins R.C. Goals, architectures and materials for broadband eye protection. *Nonlinear Optics*, 2001. Vol. 27. Pp. 1...11.
3. Gerasimenko A.Yu., Ichkitidze L.P., Podgaetskiy V.M., Selishchev S.V. Ed. by Chaplygin Yu.A. *Lazernyy metod sozdaniya biosovmestimyykh nanomaterialov s uglerodnymi nanotrubkami*. «Nanotekhnologii v elektronike», vyp. 2 [The laser method of creating biocompatible nanomaterials and carbon nanotubes. «Nanotechnology in Electronics», Vol. 2]. M.: Tekhnosfera [Moscow: Publishing House Technosphere], 2013. Pp. 407...448.
4. Sliney D.H., Dennis J.E. Safety concerns about laser pointers. *J. Laser Appl.*, 1994. Vol. 6. Pp. 159...164.
5. Guiliano C.R., Hess L.D. Reverse saturable absorption. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1967. Vol. 3. Pp. 358...367.
6. Gryaznov Yu.M., Lebedev O.L., Chastov A.A. O zatemnyayushchikhsya rastvorakh ftalotsianinov [About shading solutions phthalocyanine]. *ZhPS*, 1969. Vol. 11. Pp. 76...78.
7. Protocol IY by 05.10.95, the Conference of the States Parties to the Convention on Prohibitions or

- Restrictions on the Use of Certain Conventional Weapons Which May Be Deemed to Be Excessively Injurious or to Have Indiscriminate Effects, to the Convention. Vienna. 25.09-13.10.1995.
8. Tretyakov Yu.D. Evolyutsiya nanomaterialov, nanochastits, nanostruktur i problemy zdorovya [Evolution of nanomaterials, nanoparticles, nanostructures and health problems]. Rossiyskie nanotekhnologii [Russian Nanotechnologies]. 2011. № 11. № 1(8). Pp. 50...59.
 9. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Letts.*, 1997. Vol. 22. № 24. Pp. 1843...1845.
 10. Albota M., Beljonne D., Brédas J.-L., Ehrlich J.E., Fu J.-Y., Heikal A.A., Hess S.E., Kogej T., Levin M.D., Marder S.R., McCord-Maughon D., Perry J.W., Röckel H., Rumi M., Subramanian G., Webb W.W., Wu X.-L., Hu C. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*, 1998. Vol. 281. Pp. 1653...1656.
 11. Van Stryland E.W., Wu Y.Y., Hagan D.J. Optical limiting with semiconductors. *JOSA*, 1988. Vol. 5. № 9. Pp. 1988...1994.
 12. Hagan D.J., Van Stryland E.W., Y.Y.Wu, Wei T.H., Sheik-Bahae M., Said A., Mansour K., Young J., Soileau M.J. Passive broadband high-dynamic-range semiconductor limiters. *Proc. SPIE*, 1989. Vol. 1105. Pp. 103...113.
 13. Cronin-Golomb M., Yariv. A. Optical limiters using photorefractive nonlinearities. *J. Appl. Phys.*, 1985. Vol. 57. № 11. Pp. 4906...4910.
 14. Heinrich M., Eilenberger F., Keil R., Dreisow F., Suran E., Louradour F., Tünnermann A., Pertsch T., Nolte S., Szameit A. Optical limiting and spectral stabilization in segmented photonic lattices. *Optics Express*, 2012. Vol. 20. № 24. Pp. 27299...27310.
 15. Gerasimenko A.Yu., Podgaetskiy V.M. Ogranichenie intensivnosti lazernogo izlucheniya s pomoshchyu binarnykh rasslaivayushchikhsya rastvorov [Limiting the intensity of the laser radiation by means of stratifying binary solutions]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics]. 2012. Vol. 42. № 7. Pp. 591...594.
 16. Hoffman R.C., Stetyich K.A., Potember R.S. Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives. *JOSA B*, 1989. Vol. 6. № 4. Pp. 772...777.
 17. Perry J.W., Mansour K., Lee I.-Y.S., Wu X.-L., Bedworth P.V., Chen C.-T., Ng D., Marder S.R., Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996. Vol. 273. Pp. 1533...1536.
 18. Kopylova T.N., Lugovskiy A.P., Podgaetskiy V.M., Ponomareva O.V., Svetlichnyy V.A. Ogranichitel intensivnosti lazernogo izlucheniya na osnove polimetinovykh krasiteley [Laser radiation intensity limiter based on polymethine dyes]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics]. 2006. Vol. 36. № 3. Pp. 274...279.
 19. Belousova I.M., Danilov O.B., Sidorov A.I. Nelineyno-opticheskie ogranichiteli lazernogo izlucheniya [Nonlinear optical limiters of laser radiation]. *Opticheskiy zhurnal* [journal of Optical]. 2009. Vol. 76. Pp. 71...84.
 20. Sun X., Ju R.Q., Xu G.Q., Hor T.S.A., Ji W. Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 1998. Vol. 73. Pp. 3632...3634.
 21. James D.B., McEwan K.J. Bubble and refractive processes in carbon suspensions. *Nonlinear Optics*, 1999. Vol. 21. Pp. 377...389.
 22. Chen P., Wu, Sun X., Lin J., Ji W., Tan K.L. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1999. Vol. 82. Pp. 2548...2551.
 23. Shulev V.A., Filippov A.K., Kamanina N.V. Lazerno-indutsirovannye protsessy v nanokompozitakh s fullerunami i nanotrubkami v IK-oblasti spektra [Laser-induced processes in nanocomposites with fullerenes and nanotubes in the infrared region of the spectrum]. *Pisma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2006. Vol. 32. № 16. Pp. 10...17.
 24. Chernov A.I., Obratsova E.D., Lobach A.S. Optical properties of polymer films with embedded single-wall carbon nanotubes. *Phys. stat. sol.*, 2007. Vol. 244. Pp. 4231...4235.
 25. Wang J., Blau W.J. Solvent effect on optical limiting properties of single-walled carbon nanotube dispersions. *J. Phys. Chem. C*, 2008. Vol. 112. Pp. 2298...2303.
 26. Svetlichnyy V.A., Izaak T.I., Podgaetskiy V.M., Gerasimenko A.G. Ultradispersnye sistemy, kak limitery intensivnosti lazernogo izlucheniya [Ultra-systems as limiters of laser radiation]. *Nanotekhnika* [Nanotechnics]. 2009. № 1. Pp. 94...99.
 27. Liu Z.B., Xu Y. F., Zhang X.Y., Zhang X.L., Chen Y.S., Tian J.G. Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties. *J. Phys. Chem. B*, 2009. Vol. 113. № 29. Pp. 9681...9686.
 28. Mikheev G.M., Kuznetsov V.L., Bulatov D.L., Mogileva T.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V. Opticheskoe ogranichenie i prosvetlenie v suspenzii uglerodnykh nanochastits s lukovichnoy strukturou [Optical limiting and bleaching of the suspension of carbon nanoparticles with onion-structure]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics]. 2009. Vol. 39. Pp. 342...346.
 29. Mikheev G.M., Mogileva T.N., Okotrub A.V., Bulatov D.L., Vanyukov V.V. Nelineynoe rasseyanie sveta v suspenziyakh uglerodnykh nanotrubok [Nonlinear light scattering in suspensions of carbon nanotubes]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics]. 2010. Vol. 40. № 1. Pp. 45...50.
 30. Mikheev G.M., Mogileva T.N., Okotrub A.V., Vanyukov V.V. Formy svetovykh impulsov pri nelineynom rasseyanii lazernogo izlucheniya v vodnoy suspenzii uglerodnykh nanotrubok [Forms of light pulses in nonlinear scattering of laser radiation in an aqueous suspension of carbon nanotubes]. *Pisma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2010. Vol. 36. № 5. Pp. 1...10.
 31. Wang J., Früchtel D., Sun Z.Y., Coleman J.N., Blau W.J. Control of optical limiting of carbon nanotube dispersions by changing solvent parameters. *J. Phys. Chem. C*, 2010. Vol. 114. Pp. 6148...6156.
 32. Belousova I.M., Mironova N.G., Yurev M.S. Teoreticheskoe issledovanie zavisimosti oslableniya impulsnogo lazernogo izlucheniya

- fullerensoderzhashchimi rastvorami ot dlitelnosti impulsa [Theoretical study of the variation of the pulsed laser radiation fullerene solution on the pulse duration]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy]. 2001. Vol. 91. № 5. Pp. 974...879.
33. Wang J., Liao K., Früchtel D., Tian Y., Gilchrist A., Alley N.J., Andreoli E., Aitchison B., Nasibulin A.G., Byrne H.J., Kauppinen E.I., Zhang L., Blau W.J., Curran S.A. Nonlinear optical properties of carbon nanotube hybrids in polymer dispersions. *Mater. Chem. Phys.*, 2012. Vol. 133. № 2. Pp. 992...997.
 34. Belousova I.M., Danilov O.B., Videnichev D.A., Volynkin V.M., Vedenyapina Zh.B., Kislyakov I.M., Muranova G.A., Muraveva T.D., Ryzhov A.A. Moduli zashchity glaz ot lazernogo izlucheniya v nablyudatelnykh priborakh [Modules protect the eyes from laser radiation in the observation devices]. *Opticheskiy zhurnal* [journal of Optical]. 2013. Vol. 80. № 1. Pp. 24...33.
 35. Gerasimenko A.Yu., Ichkitidze L.P., Savelev M.S., Podgaetskiy V.M. Issledovanie nelineynykh kharakteristik dispersnykh sred na osnove uglerodnykh nanotrubok [Nonlinear characteristics of dispersed media based on carbon nanotubes]. *Nanotekhnika* [Nanotechnology]. 2013. № 3(35). Pp. 99...104.
 36. Videnichev D.A., Belousova I.M. Optical limiting of high-rate laser pulses by carbon nanofibers suspended in polydimethylsiloxane. *Applied Physics B*, 2014. Vol. 115. № 3. Pp. 401...406.
 37. Knerelman Ye.I., Zvereva G.I., Kislov M.B., Davydova G.I., Krestinin A.V. Kharakterizatsiya produktov na osnove odnosloynykh uglerodnykh nanotrubok metodom adsorbtsii azota [Characterization of products based on single-walled carbon nanotubes by nitrogen adsorption]. *Rossiyskie nanotekhnologii* [Russian Nanotechnologies]. 2010. Vol. 5. Pp. 24...31.
 38. Tomishko M.M., Demicheva O.V., Alekseev A.M., Tomishko A.G., Klinova L.L., Fetisova O.Ye. Mnogosloynnye uglerodnye nanotrubki i ikh primeneniye [Multiwall carbon nanotubes and their applications]. *Ros. Khim. Zh.* [Ros. Chem. J.]. 2008. Vol. 52. Pp. 39...43.
 39. Tkachev A.G., Mishchenko S.V., Negrov V.L., Memetov N.R., Pasko A.A., Blinov S.V., Turlakov D.A. Promyshlennoe proizvodstvo uglerodnogo nanostrukturnogo materiala «Taunit» [Industrial production of carbon nanostructured material «Taunit»]. *Nanoindustriya* [Nanoindustry]. 2007. № 2. Pp. 24...26.
 40. Tolbin A.Yu., Khabashesku V.N., Tomilova L.G. Synthesis of phthalocyanine tert-butyl ligand conjugates with fluorinecontaining single-walled carbon nanotubes having mobile ether bonds. *Mendeleev Commun.*, 2012. Vol. 22. Pp. 59...61.
 41. Rakov E.G. Poluchenie tonkikh uglerodnykh nanotrubok kataliticheskimi pirolizom na nositele [Preparation of thin carbon nanotubes by catalytic pyrolysis on a support]. *Uspekhi khimii* [Chemical Reviews]. 2007. Vol. 76. № 1. Pp. 3...26.
 42. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Optics Letters*. 1997. Vol. 22. № 24. Pp. 1843...1845.
 43. Svetlichnyy V.A., Izaak T.I., Podgaetskiy V.M., Gerasimenko A.G. Ultradispersnye sistemy, kak limitery intensivnosti lazernogo izlucheniya [Ultra-systems as limiters of laser radiation]. *Nanotekhnika* [Nanotechnology]. 2009. № 1. Pp. 94...99.

Сведения об авторах

Information about authors

Подгаецкий Виталий Маркович
доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник
E-mail: podgaetsky@yandex.ru

Герасименко Александр Юрьевич
канд. физ.-мат. наук, доцент
E-mail: nanobiomedics@gmail.ru

Савельев Михаил Сергеевич
аспирант
E-mail: sm-s88@mail.ru

Бобринецкий Иван Иванович
доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник
E-mail: bobrinet@gmail.com

Терещенко Сергей Андреевич
доктор физ.-мат. наук, профессор
E-mail: tsa@miee.ru

Селищев Сергей Васильевич
доктор физ.-мат. наук, профессор
E-mail: sersel@miee.ru

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Минобрнаука, 124498, Москва, Зеленоград, РФ, проезд 4806, площадь Шокина, дом 1

Светличный Валерий Анатольевич
канд. физ.-мат. наук, зам. зав. лабораторией
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Минобрнауки, 634050, Томск, пл. Новособорная, 1
E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru

Podgaetskiy Vitaliy Markovich
Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor, Head Researcher
E-mail: podgaetsky@yandex.ru

Gerasimenko Aleksandr Yurevich
Cand. of Phys.-Math. Sciences, Associate Professor
E-mail: nanobiomedics@gmail.ru

Savelev Mikhail Sergeevich
Graduate
E-mail: sm-s88@mail.ru

Bobrinetskiy Ivan Ivanovich
Doctor of Techn. Sciences, Leading Scientist
E-mail: bobrinet@gmail.com

Tereshchenko Sergey Andreevich
Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor
E-mail: tsa@miee.ru

Selishchev Sergey Vasilevich
Doctor of Phys.-Math Sciences, Professor
E-mail: sersel@miee.ru
National Research University «MIET», Ministry of Education, 124498, Moscow, Zelenograd, Russian Federation, 4806 passage, Shokina Square, 1

Svetlichnyy Valeriy Anatolevich
Cand. of Phys.-Math. Sciences, Deputy Head of the Laboratory
National Research Tomsk State University, Ministry of Education, 634050, Tomsk, Russian Federation, Sq. Novosobornaya, 1
E-mail: v_svetlichnyi@bk.ru