

## ГЛАВА 4

# МАТЕРИАЛЫ ОГРАНИЧИТЕЛЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Бобринецкий И.И., Герасименко А.Ю., Подгаецкий В.М.,  
Савельев М.С., Светличный В.А., Селищев С.В.,  
Терещенко С.А.*

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 полезность 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. Этот вопрос очень важен, и 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 (лимитерах). Предметом исследования являются нелинейные оптические свойства дисперсных и композиционных материалов на основе УНТ, которые определяют возможности их введения в состав рабочих сред лимитеров. Описаны наи-

более перспективные методы создания таких нелинейных материалов, а также результаты исследования их состава, структуры и оптических свойств. Рассмотрены физические принципы ограничения ЛИ в нанодисперсных и нанокомпозиционных материалах.

Создание композиционных материалов на основе наночастиц в последние годы является темой многочисленных исследований. Однако сфера применений таких нанокомпозитов, 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 нанокомпозиционных 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], сдвига 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 остальная часть. В фуллереносодержащих лимитирующих средах, наряду с термическим механизмом снижения интенсивности ЛИ, 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 получе-

ния 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].

## 4.1. 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).

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 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  $d = 1,4\text{--}1,6$  нм, длина  $l = 0,5\text{--}1,5$  мкм, удельная поверхность продукта  $S_{уд} \approx 400 \text{ м}^2/\text{г}$  [37].

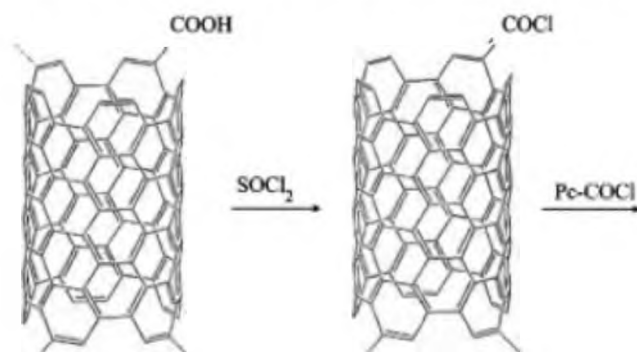
Нанотрубки МУНТ I, изготовленные в Российском новом открытом университете (РосНОУ) и синтезированные низкотемпературным термокаталитическим методом на Ni-катализаторе, имели следующие характеристики:  $d = 50\text{--}60$  нм,  $l = 3\text{--}7$  мкм,  $S_{уд} = 90\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$ , при толщине стенки нанотрубок  $h_{ст} = 15\text{--}20$  нм и диаметре внутренней полости  $d_{вн} = 10\text{--}20$  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  $10\text{--}60$  нм,  $l \sim 2$  мкм,  $S_{уд} \sim 120 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $h_{ст} = 15\text{--}20$  нм,  $d_{вн} = 10\text{--}20$  нм [39].

Типичный химический состав нанотрубок на примере МУНТ-I и ОУНТ приведен в табл. 4.1. 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).

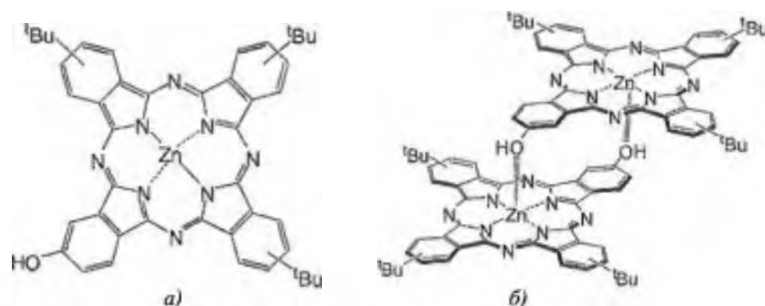
**Таблица 4.1.** Химический состав образцов углеродных нанотрубок

| 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                |

Производилась функционализация нанотрубок ОУНТ люминофорами — производными фталоцианина цинка  $PcZn$ . В результате обработки этих нанотрубок  $SOCl_2$  сначала получались нанотрубки ОУНТ- $COCl$ , схема модификации которых иллюстрируется рис. 4.1. Далее эти нанотрубки функционализировались производными фталоцианина цинка  $PcZn$ : конъюгатом  $OtPcZn$  или биконъюгатом  $(OtPcZn)_2$ , структурные формулы которых показаны на рис. 4.2 [40]. Полученные нанотрубки (ОУНТ-К и ОУНТ-К<sub>2</sub>) использовались в дальнейших экспериментах.



**Рис. 4.1.** Схема модификации углеродных нанотрубок ОУНТ



**Рис. 4.2.** Производные фталоцианина цинка  $\text{PcZn}$ -конъюгат  $\text{O}^t\text{PcZn}$  (а) и би-конъюгат  $(\text{O}^t\text{PcZn})_2$  (б)

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].

## 4.2. 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 нанокompозитами. Однако использование наноматериалов в жидком фазовом состоянии недостаточно 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 нанокompозитов 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.

Дисперсии УНТ в различных растворителях готовились следующим образом. Требуемая навеска сухих МУНТ смешивалась с соответствующим растворителем (вода, диметилформамид, тетрагидрофуран, метилпиirroлидон, этилацетат, метилметакрилат и др.) и диспергирова-

лась 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%-й 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 течение суток и потом досушивалась при 200 °С еще в течение 4 часов, после чего дисперсии ОУНТ готовились так же, как дисперсии МУНТ.

Для проведения экспериментов использовались дисперсии с наилучшей седиментативной устойчивостью.

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 термoinициатора динитрил азобисизомаасляной 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 закупоренных стеклянных сосудах в термошкаф при температуре 40 °С на 1 сутки, после чего твердые композиты ПММА:УНТ отжигались в течение 4 часов 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 поддавалась 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 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 толщиной 5 мм, которые затем обрабатывались (шлифовались и полировались) вручную.

### 4.3. 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.

Измерения спектров поглощения наноматериалов производились на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра СМ 2203 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 рис. 4.3, 4.4.



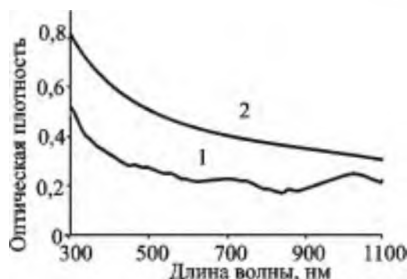
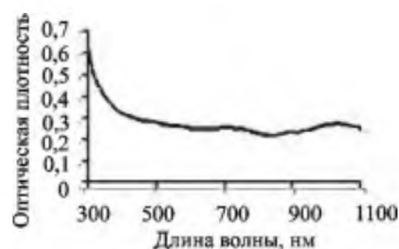
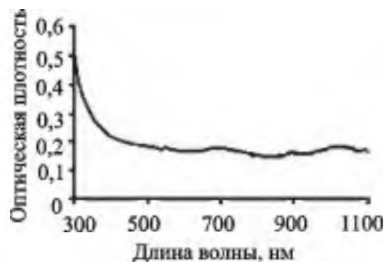


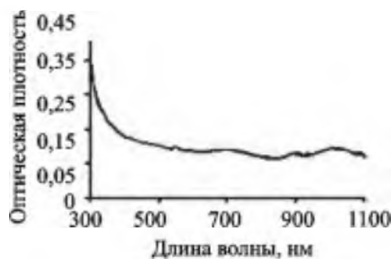
Рис. 4.3. Спектры поглощения дисперсий ОУНТ (1) и МУНТ I (2) в ДМФА, измеренные относительно растворителя. Толщина слоя 10 мм



а)



б)



в)



г)

Рис. 4.4. Спектры поглощения (а-в) и фото (г) образцов нанокomпозиционных материалов на основе полиметилметакрилата с функционализированными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ-COCl (а), ОУНТ-K (б) и ОУНТ-K<sub>2</sub> (в). Толщина образцов 5 мм

Как видно из рис. 4.3, 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 в ДМФА и ПММА:ОУНТ имеются также локальные максимумы на  $\lambda_{\text{погл}} \sim 700$  нм, характерные для поглощения хорошо очищенных ОУНТ. В спектрах ПММА:ОУНТ с конъюгатами PcZn (рис. 4.4, а-в), помимо аналогичного спадающего монотонного характера зависимости оптической плотности длины вол-



ны, проявляется также слабое влияние собственного поглощения этих производных фталоцианинового красителя вблизи  $\lambda \sim 550$  нм. Визуально окраска образцов этих нанокмозитов на рис. 4.4, з (где показаны также для сравнения образцы чистого ПММА) серо-коричневая, с минимальным искажением естественной цветопередачи.

Исследования спектров флуоресценции проводились на спектрофлуориметре СМ 2203 в схеме «на отражение» под углом  $30^\circ$  в кюветах толщиной 5 мм с щелями размером 5 мм на монохроматорах возбуждения и регистрации в кюветах толщиной 10 мм.

На рис. 4.5 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-СОС1, не модифицированных производными РсZn, флуоресценция отсутствует. На рис. 4.6 показаны спектры возбуждения флуоресценции дисперсии нанотрубок ОУНТ-К в ДМФА с регистрацией излучения рядом с максимумом полосы излучения и на ее длинноволновом краю, который хорошо соответствует спектру поглощения РсZn с максимумом на 675 нм. Аналогичные исследования были проведены для дисперсии модифицированных ОУНТ-К2 в ДМФА. Полученные спектры были подобны показанным на рис. 4.5, 4.6.

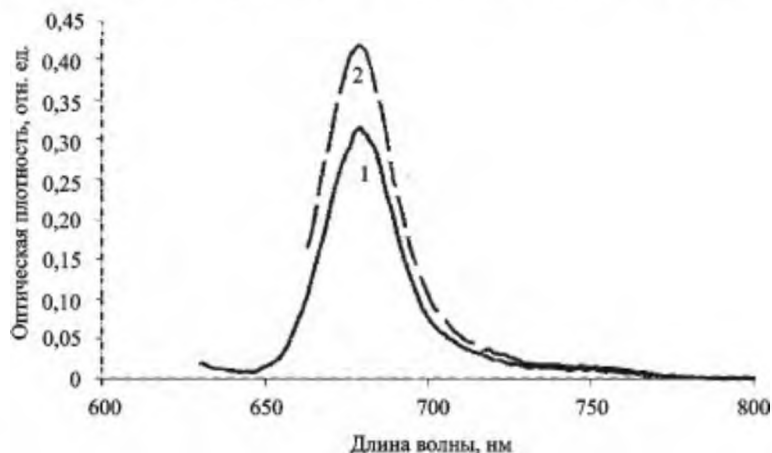
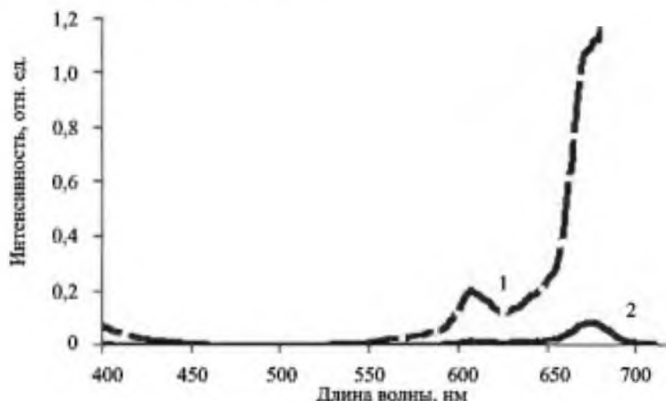


Рис. 4.5. Спектры флуоресценции дисперсии однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-К, модифицированных конъюгатом фталоцианина цинка, в ДМФА при возбуждении излучением с длиной волны 610 (1) и 650 нм (2)

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.



**Рис. 4.6.** 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

После ультразвуковой обработки пробирки с дисперсией МУНТ I помещались в центрифугу для удаления осадка в течение 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 течение 30 мин. при температуре 350 °С на воздухе.

В случае МУНТ II ультразвуковая обработка аналогичного коллоидного состава могла длиться до 24 час. 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 50х с числовой апертурой  $NA = 0,55$ .

Результаты измерений спектров для однослойных нанотрубок ОУНТ представлены на рис. 4.7, 4.8, отличающихся диапазоном значений час-

тоты  $\omega$ . Как видно из рис. 4.7, 4.8, а, 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 полупроводникового, 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 (рис. 4.7, 4.8, б). Наблюдается узкий разброс по пикам. Максимальная интенсивность сигнала наблюдается на  $\omega = 132 \text{ см}^{-1}$ , также можно выделить пик на  $\omega = 149 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.8, б).

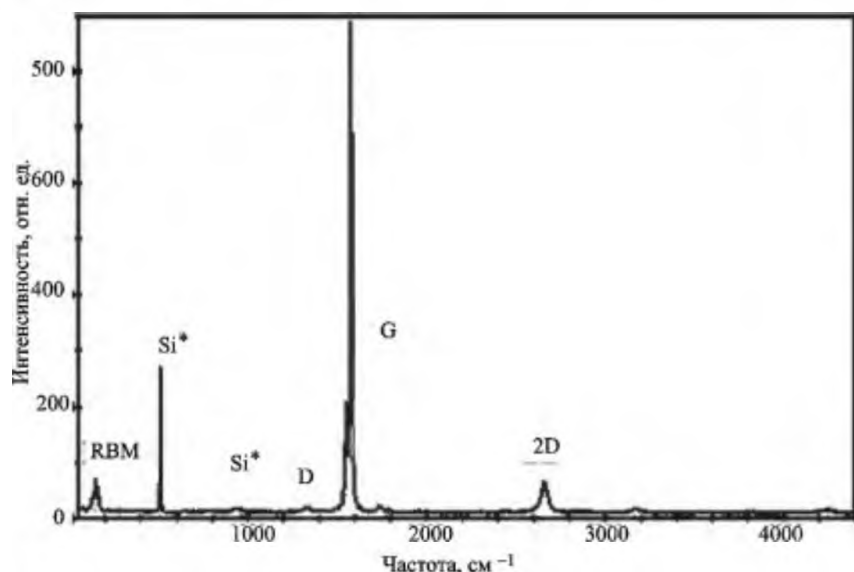


Рис. 4.7. Спектр комбинационного рассеяния однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ

При проведении исследований спектров комбинационного рассеяния нанокompозитов 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 нанокompозитов (рис. 4.9). Все же на спектре нанокomp-

позита, содержащего карбоксилированные ОУНТ, отчетливо видны  $G^+$ - и  $G^-$ -пики в области частот, которые характерны для C-C-связи в гексагонах нанотрубок (рис. 4.9, а, 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.

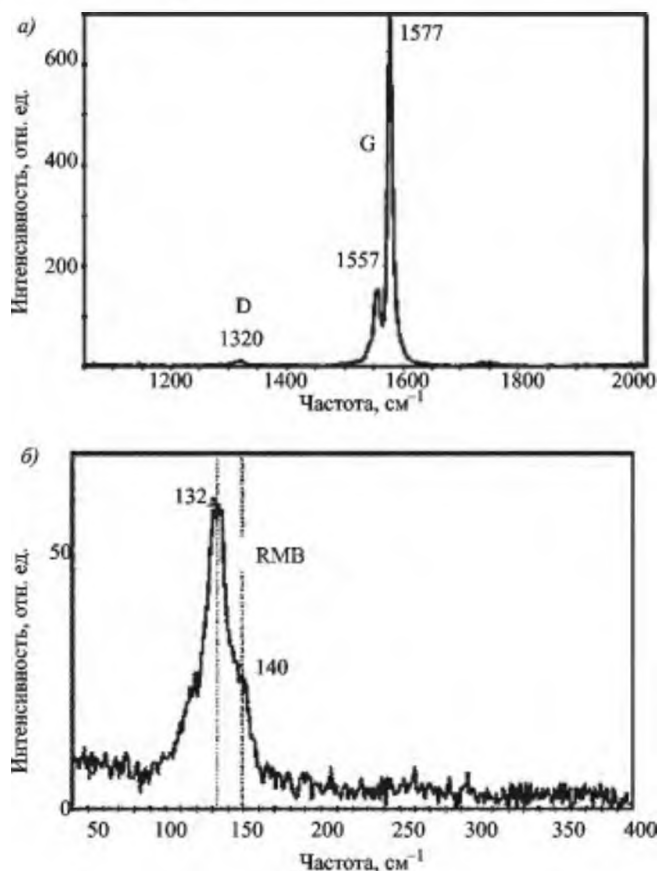
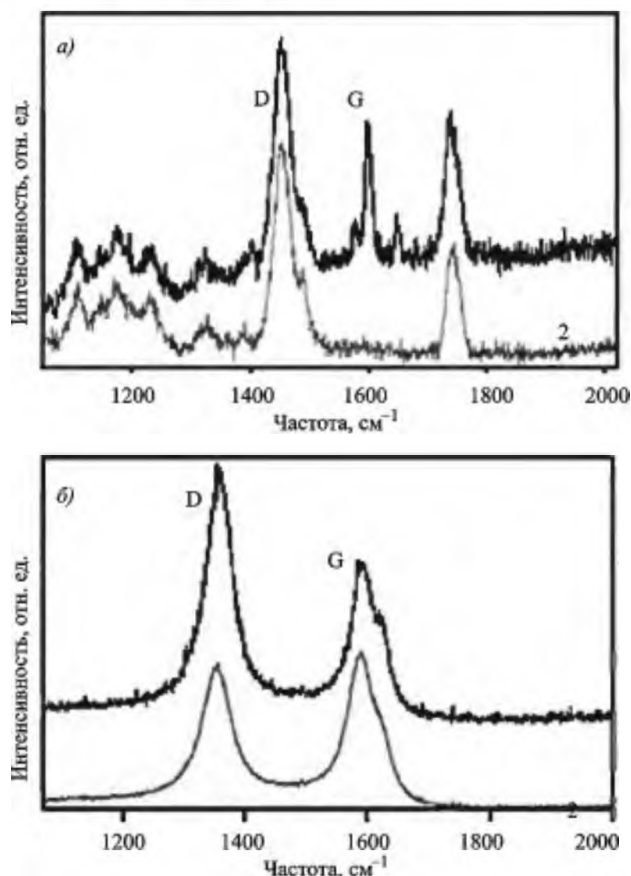


Рис. 4.8. Спектры комбинационного рассеяния однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ в области G-пика (а) и RBM-пика (б)

Следует отметить, что на спектрах ПММА:ОУНТ обнаруживается новый пик в области  $1648\text{ см}^{-1}$ , который ранее не наблюдался ни на спектрах комбинационного рассеяния ни ОУНТ, ни чистого ПММА. Природа такого 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  $1577\text{ см}^{-1}$  (G-пик), что

определяется фундаментальными значениями параметров С–С-связей в многослойных структурах (рис. 4.9, б). 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.



**Рис. 4.9.** Спектры комбинационного рассеяния нанокомпозитов на основе полиметиметакрилата 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)

#### 4.4. 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), которые 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.

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 рис. 4.10, 4.11.

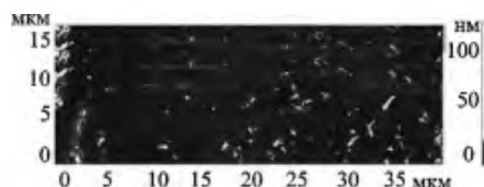


Рис. 4.10. АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ. Размер кадра  $40 \times 12$  мкм

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. 4.11). Тем не менее УНТ трудно различимы на большом кадре. При уменьшении размера изображения начинают различаться очертания нитеобразных структур длиной от 0,2 до 1,5 мкм (рис. 4.11, а). 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 об относительно равномерном распределении ОУНТ на поверхности подложки. При увеличении разрешения можно оценить высоту нанотрубок (рис. 4.11, б). 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. 4.12).

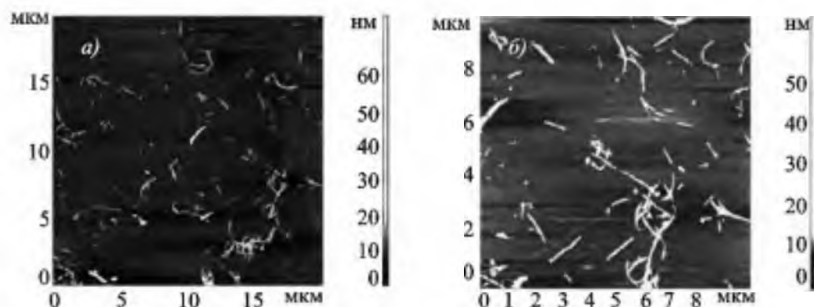


Рис. 4.11. АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными углеродными нанотрубками ОУНТ. Размер кадров: а) 20×20 мкм; б) 10×10 мкм

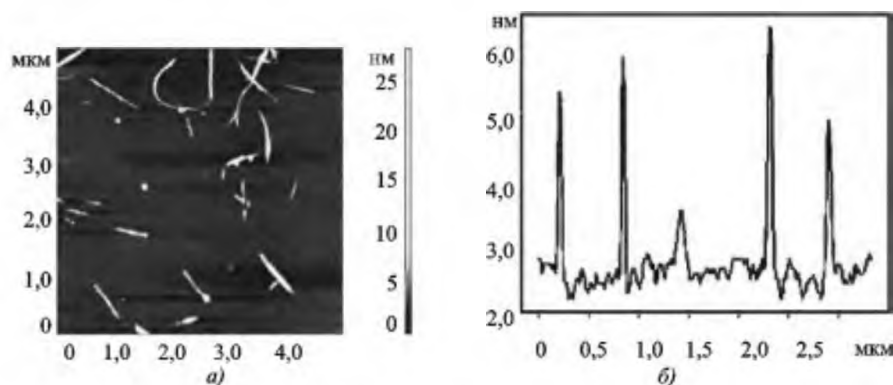


Рис. 4.12. АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными ОСНТ (а) и профиль сечения нанотрубок (б). Диаметр нанотрубок 2–5 нм. Размер кадра 5×5 мкм

Следует отметить совпадение вычисленного диаметра нанотрубок по АСМ с вычисленным по СКР спектрам (раздел 3). Сравнительные данные по свойствам УНТ приведены в табл. 4.2.

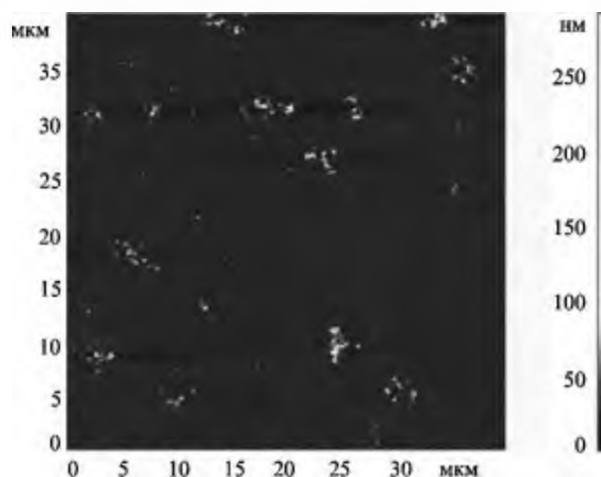
Результаты исследований характеристик нанотрубок МУНТ I методом атомно-силовой микроскопии представлены на рис. 4.13–4.18. При исследовании образцов МУНТ I можно обнаружить наличие одношти-



ных фрагментов на поверхности с характерными латеральными размерами от десятых долей до единиц мкм и высотой от единиц до сотен нанометров (рис. 4.13). 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 (рис. 4.14). На рис. 4.15 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.

**Таблица 4.2.** Сравнительные характеристики однослойных (ОУНТ) и многослойных (МУНТ I и МУНТ II) углеродных нанотрубок по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии

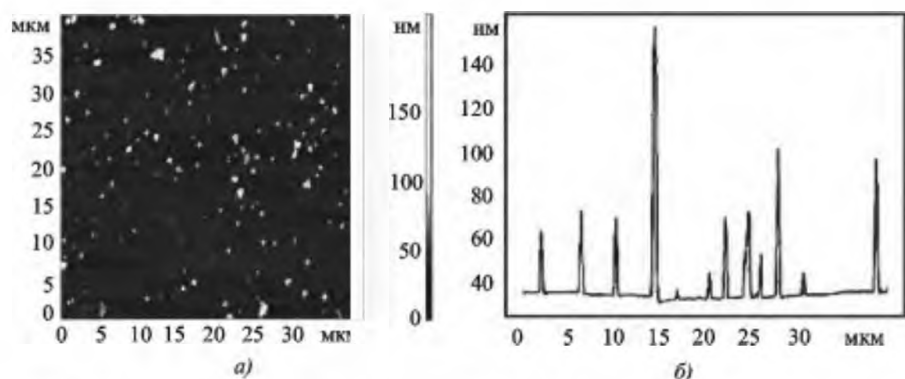
| Тип УНТ                 | ОУНТ          | МУНТ I         | МУНТ II       |
|-------------------------|---------------|----------------|---------------|
| Диаметр, нм             | $2 \pm 1$     | $5 \pm 2$      | $9 \pm 3$     |
| Длина, мкм              | $< 1,5$       | $< 3$          | $< 5$         |
| 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   |



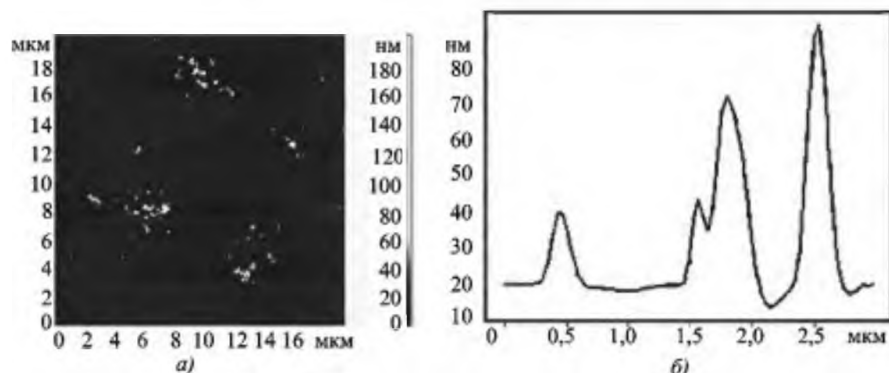
**Рис. 4.13.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 24 час. ультразвуковой обработки. Размер кадра  $40 \times 40$  мкм

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 непродолжительной ультразвуковой обработки.



**Рис. 4.14.** 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. 4.15.** 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 неразвив-

шихся скоплений и пучков УНТ с характерными латеральными размерами от долей до 1–2 мкм и высотой от десятков единиц нм до 80 нм (рис. 4.16). 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 (рис. 4.17). При этом УНТ присутствуют как в составе агломератов (рис. 4.17, а), так и в виде отдельных свободных волокон (рис. 4.17, б).

При увеличении разрешения можно оценить высоту нанотрубок. Следует отметить отличительную особенность наблюдаемых УНТ — относительную эластичность и планарность при покрытии нанотрубками поверхности кремния (рис. 4.18, а). Средний диаметр УНТ можно оценить как 2–6 нм (рис. 4.18, б). При этом разброс по диаметру очень узок, и для большинства диаметр  $d$  составляет 5–6 нм и хорошо воспроизводится для многих исследованных нанотрубок.

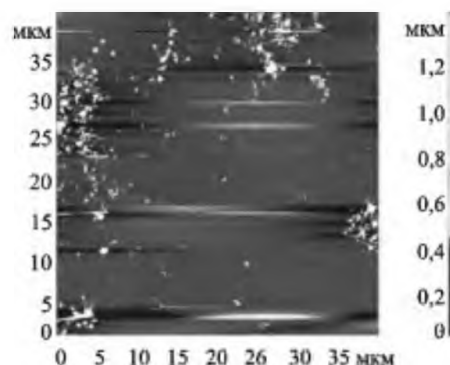


Рис. 4.16. АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 мин. ультразвуковой обработки. Размер кадра 40×40 мкм

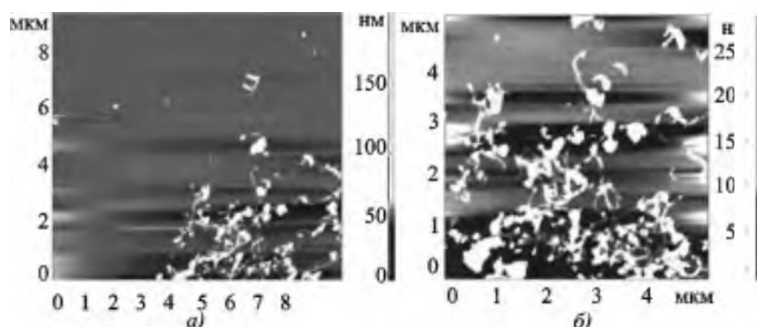
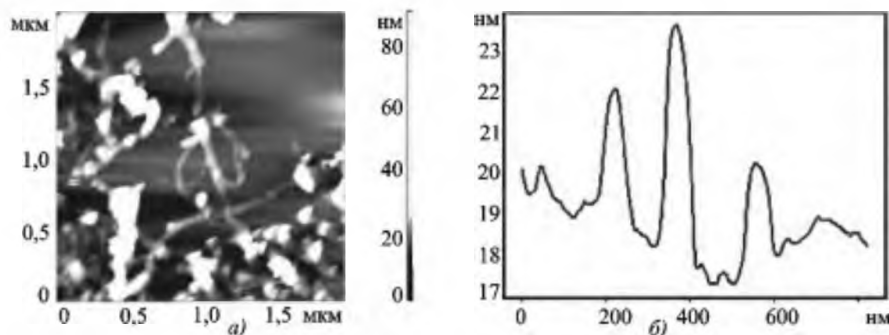


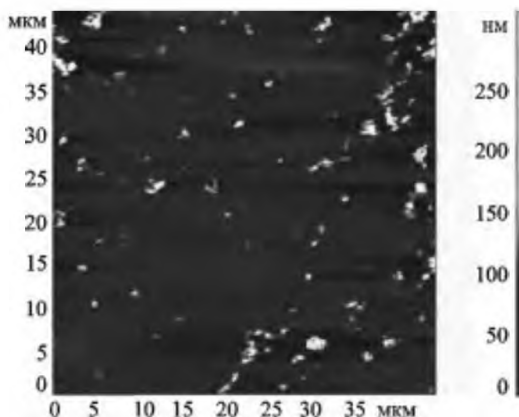
Рис. 4.17. АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 мин. ультразвуковой обработки. Размер кадра: а) 10×10 мкм, б) 5×5 мкм

Объяснение наблюдаемой гибкости УНТ может быть дано в предположении высокой дефектности нанотрубок и их «шарнирного поведения» 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.



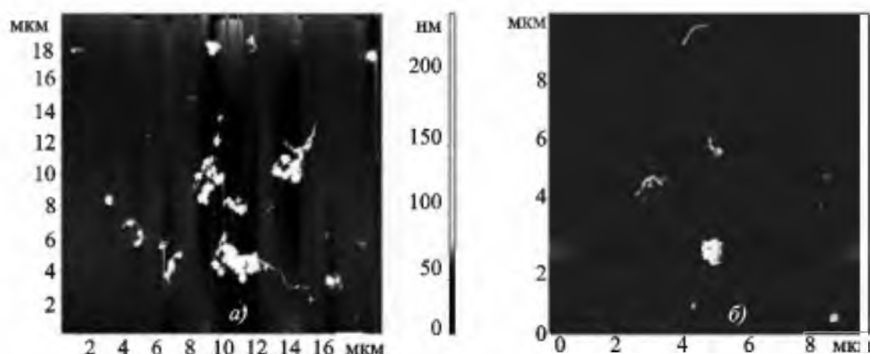
**Рис. 4.18.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ I после 6 мин. ультразвуковой обработки (а) и профиль сечения нанотрубок. Размер кадра  $2 \times 2$  мкм

**Рис. 4.19.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ II. Размер кадра  $40 \times 40$  мкм

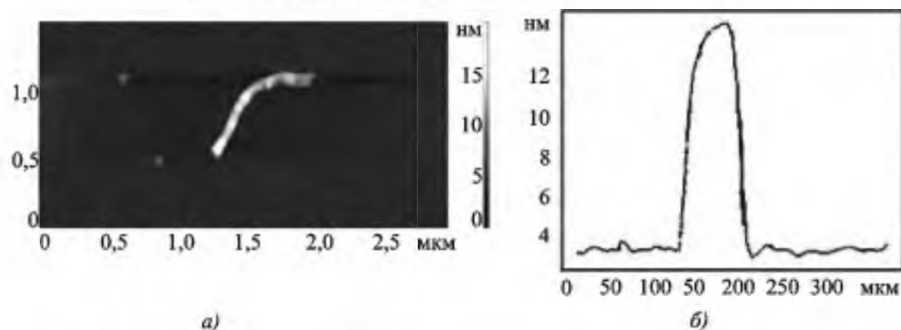


Результаты исследований характеристик нанотрубок МУНТ II методом атомно-силовой микроскопии представлены на рис. 4.19–4.23. При исследовании образца МУНТ II можно обнаружить наличие различного рода фрагментов на поверхности с характерными латеральными размерами от долей микрона до 3–4 мкм и высотой от десятков

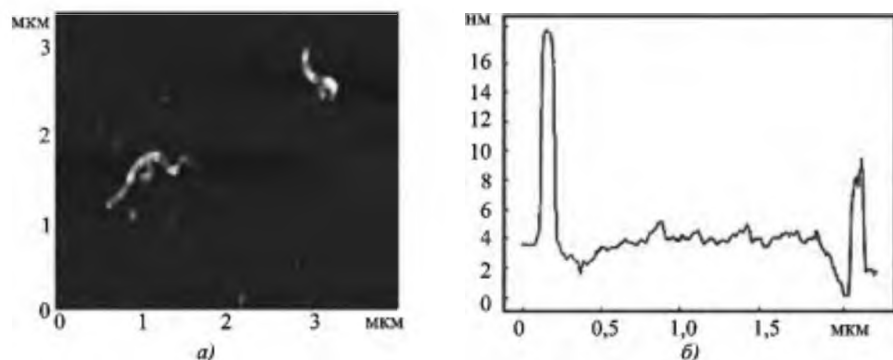
единиц нанометров до сотен нанометров (рис. 4.19). Тем не менее, отдельные углеродные нанотрубки трудно различить на большом кадре. При уменьшении размера изображения начинают различаться очертания нитеобразных структур, длиной от 0,5 до 5 мкм (рис. 4.20). При этом нанотрубки присутствуют как в агломератах аморфных частиц (рис. 4.20, а), так и в виде отдельных свободных волокон (рис. 4.20, б). При дальнейшем увеличении разрешения можно оценить высоту МУНТ II, тем не менее даже одна нанотрубка имеет большой перепад по высоте вдоль ее длины (рис. 4.21). Средний диаметр нанотрубки можно оценить как не превышающий 11 нм. Тем не менее если оценивать диаметр МУНТ II как наименьшую высоту в сечении (рис. 4.21, б), то он составляет 6 нм, при этом данная величина хорошо воспроизводится для многих исследованных нанотрубок.



**Рис. 4.20.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с нанесенными многослойными углеродными нанотрубками МУНТ II. Размер кадра: а) 20×20 мкм; б) 10×10 мкм

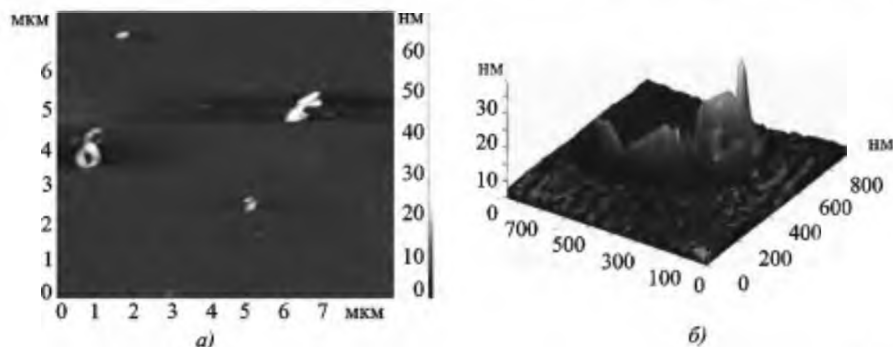


**Рис. 4.21.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с одиночной многослойной углеродной нанотрубкой (а) МУНТ II и профиль сечения поперек нанотрубки (б). Высота нанотрубки ~11 нм. Размер кадра 3×1,5 мкм



**Рис. 4.22.** 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

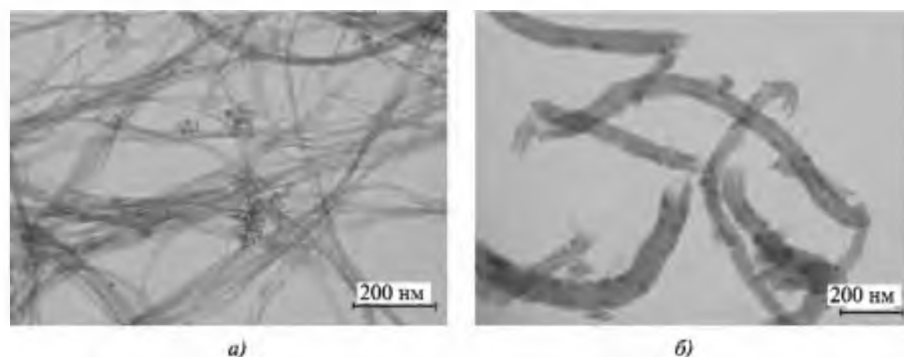
Объяснение высокого разброса по высотам МУНТ II может быть дано в предположении высокой нелинейности нанотрубок и их стремлении к закручиванию в спиралеобразные или кольцевидные структуры (рис. 4.22, а). При этом из-за высокой жесткости нанотрубок они не распрямляются на подложке, а закрепляются в виде «колен», выступающих над поверхностью (рис. 4.23, а). 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 течение 24 часов).



**Рис. 4.23.** АСМ-топография поверхности кремниевой пластины с винтообразной нанотрубкой (а) МУНТ II и реконструированное трехмерное изображение нанотрубки (б). Перепад высот по длине нанотрубки ~5 нм

На рис. 4.24 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 ( $\leq 1$  нм) намного больше, чем диаметр МУНТ (15–20 нм). Помимо ОУНТ отмечается присутствие аморфных, предположительно углеродных, частиц (рис. 4.24, а).



**Рис. 4.24.** Микрофотографии углеродных нанотрубок ОУНТ (а) и МУНТ (б), полученные на просвечивающем электронном микроскопе

## 4.5. Нелинейно–оптические свойства дисперсных и композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок

В экспериментах по изучению нелинейно–оптических свойств наноматериалов использовался твердотельный импульсный АИГ:Nd-лазер LS-2132UTF, LOTIS TH 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.

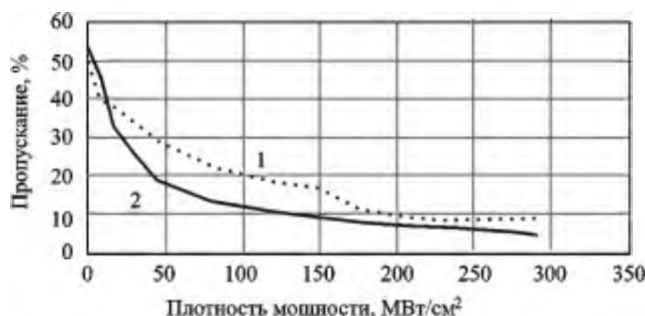
Измерения проводились методом прямого нелинейного пропускания (NLT) [42, 43]. Максимальная плотность мощности фокусируемого ЛИ достигала соответственно  $\sim 250$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_{\text{ген}} = 55$  нм),  $\sim 400$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_{\text{ген}} = 532$  нм) и  $\sim 350$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_{\text{ген}} = 1064$  нм).

Схема установки для исследования зависимости пропускания ЛИ  $T$  от  $W$  в исследуемых образцах методом NLT приведена на рис. 4.25. 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 нанокомпозита (4) распо-



лагались 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.

**Рис. 4.25.** Схема установки для исследования нелинейно-оптических свойств наноконпозиционных и дисперсных оптических материалов

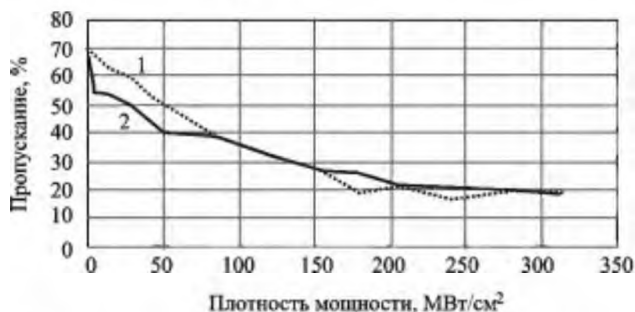


**Рис. 4.26.** Зависимость пропускания лазерного излучения на длине волны 1064 нм от плотности мощности лазерного излучения дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСI в воде (1) и диметилформамиде (2) при линейном пропускании дисперсии  $T_0 = 50\%$ . Толщина кюветы 5 мм

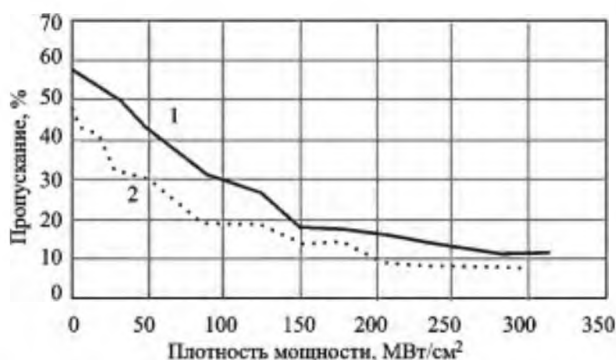
На рис. 4.26, 4.27 представлены зависимости пропускания от плотности мощности ЛИ  $T(W)$  ( $\lambda_{\text{ген}} = 1064$  нм) в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСI в трех растворителях, при нескольких значениях начального (линейного) пропускания жидкости  $T_0$ . Коэффициент ослабления КО в водной дисперсии ОУНТ-СОСI выше при меньшем значении  $T_0 = 50\%$  и равен  $\sim 5$ . В случае дисперсии ОУНТ-СОСI в ДМФА КО  $\sim 4$  при  $T_0 = 70\%$ . Для дисперсии ОУНТ-СОСI в ТГФ значение КО выше, чем в ДМФА, и равно  $\sim 14$  при  $T_0 = 50\%$ .

На рис. 4.28, 4.29 представлены зависимости  $T(W)$  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  $\sim 5$ , а в случае дисперсии МУНТ II/ПЭПА\_ТЭГ в ТГФ КО выше, чем в случае водной дисперсии и составляет  $\sim 7$  при большом значении  $T_0 = 67\%$ .



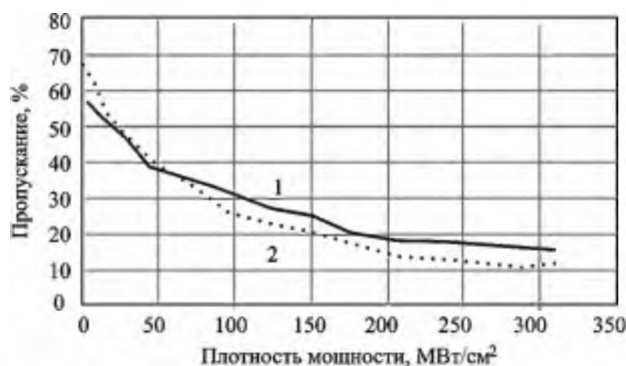
**Рис. 4.27.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм в дисперсии карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в тетрагидрофуране (1) и воде (2) при линейном пропускании  $T_0 = 70\%$ . Толщина кюветы 5 мм



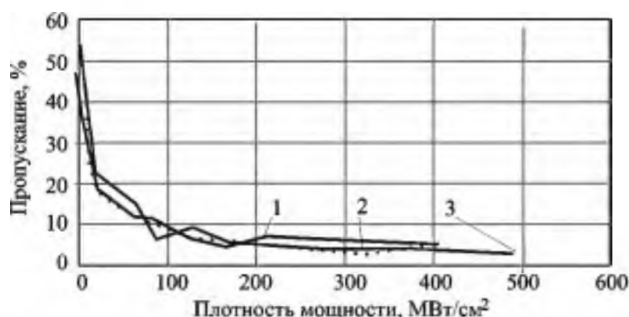
**Рис. 4.28.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм дисперсий функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА\_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании  $T_0 = 58$  и  $48\%$  соответственно. Толщина кюветы 5 мм

На рис. 4.30, 4.31 представлены зависимости  $T(W)$  в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в трех 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  $\sim 12$ . В случае дисперсии ОУНТ-СОСІ в ДМФА КО примерно один и тот же при  $T_0 = 55$  и  $75\%$  и равен  $\sim 15$ . Для дисперсии ОУНТ-СОСІ в ТГФ КО выше, чем в водной дисперсии УНТ и в дисперсии УНТ в ДМФА при меньшем значении  $T_0 = 55\%$ , и равен  $\sim 15$ .



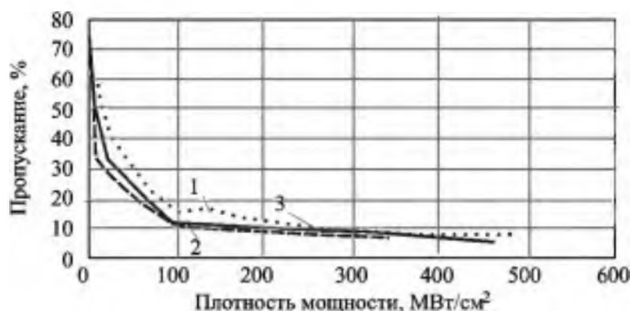
**Рис. 4.29.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм дисперсий функционализированных многослойных нанотрубок МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании  $T_0 = 70\%$ . Толщина кюветы 5 мм



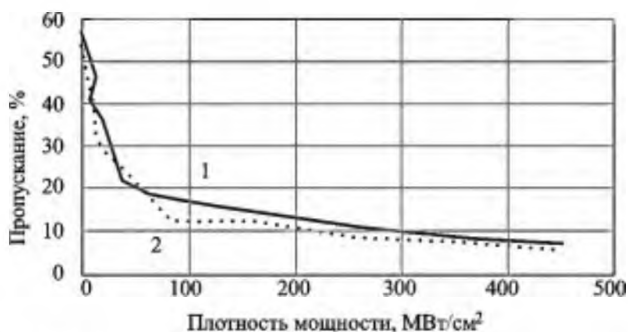
**Рис. 4.30.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСІ в воде (1), тетрагидрофуране (2) и диметилформамиде (3) при линейном пропускании  $T_0 = 55\%$ . Толщина кюветы 5 мм

На рис. 4.32, 4.33 представлены зависимости  $T(W)$  ( $\lambda_{\text{ген}} = 532$  нм) в дисперсиях нанотрубок МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в двух растворителях, при двух значениях  $T_0$ . На рис. 4.32 показана зависимость  $T(W)$  для дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в воде и тетрагидрофуране при зна-

чении  $T_0 = 55\%$ . На рис. 4.33 иллюстрируется зависимость  $T(W)$  для дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в ТГФ в воде и тетрагидрофуране при значении  $T_0 = 70\%$ . КО в водной дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ немного выше при меньшем значении  $T_0 = 56\%$  и равен  $\sim 8$ . В случае дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в ТГФ КО выше при большем значении  $T_0 = 70\%$  и равен  $\sim 10$ .



**Рис. 4.31.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСl в воде (1), тетрагидрофуране (2) и диметилформамиде (3) при линейном пропускании  $T_0 = 75\%$ . Толщина кюветы 5 мм

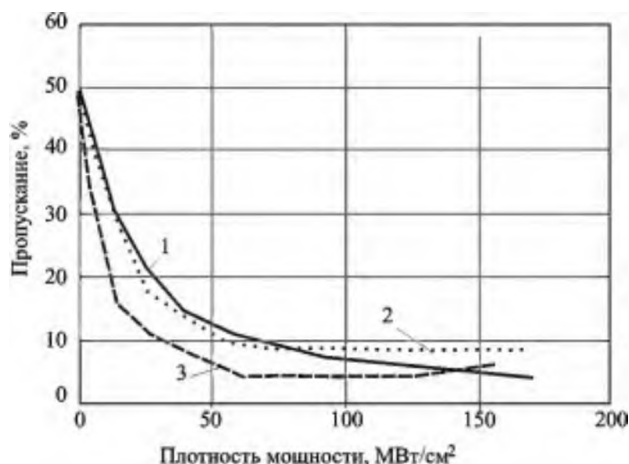
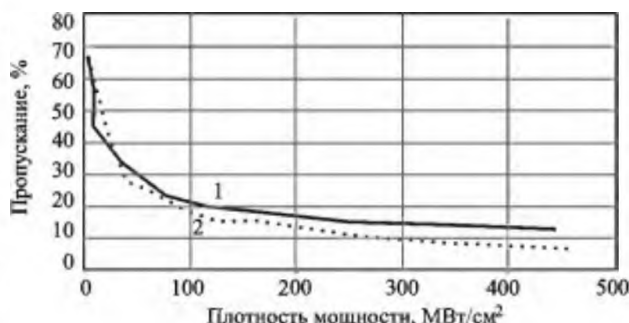


**Рис. 4.32.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для дисперсии функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании  $T_0 = 55\%$ . Толщина кюветы 5 мм

На рис. 4.34, 4.35 представлены зависимости  $T(W)$  в дисперсиях карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-СОСl в трех растворителях, при двух значениях  $T_0$ . На рис. 4.34 показана зависимость  $T(W)$  для дисперсии ОУНТ-СОСl в воде, ДМФА и ТГФ

при значениях  $T_0 = 50\%$ . На рис. 4.35 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  $\sim 10$ . В случае дисперсии ОУНТ в ДМФА КО также один и тот же при  $T_0 = 49$  и  $72\%$  и равен  $\sim 11$ . Для дисперсии ОУНТ-COCl в ТГФ КО = 17 при меньшем значении  $T_0 = 51\%$ .

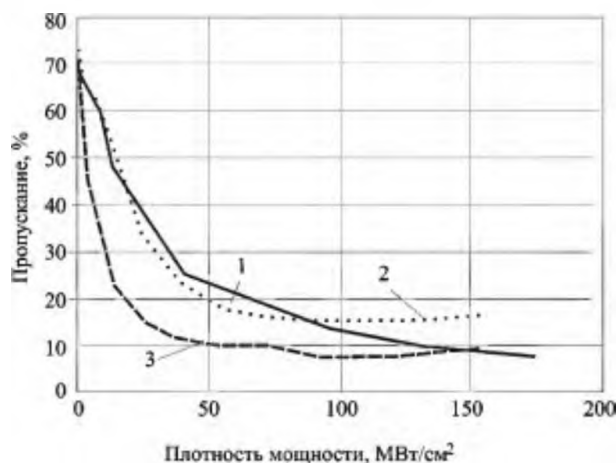
**Рис. 4.33.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для дисперсии функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ II / ПЭПА\_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2) при линейном пропускании  $T_0 = 70\%$ . Толщина кюветы 5 мм



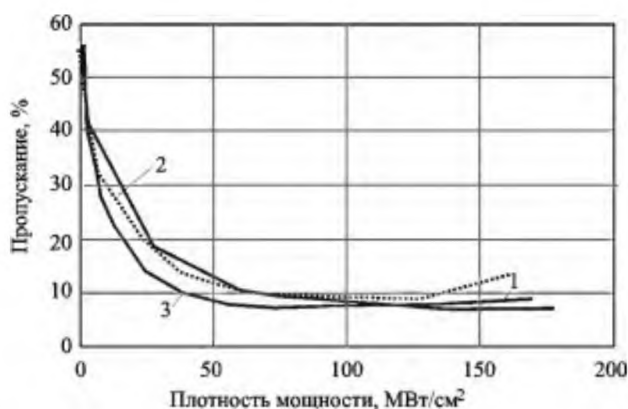
**Рис. 4.34.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ-COCl в воде (1), диметилформамиде (2) и тетрагидрофуране (3) при линейном пропускании 50%. Толщина кюветы 5 мм

На рис. 4.36, 4.37 показаны зависимости  $T(W)$  дисперсий функционализированных многослойных нанотрубок МУНТ II/ПЭПА\_ТЭГ

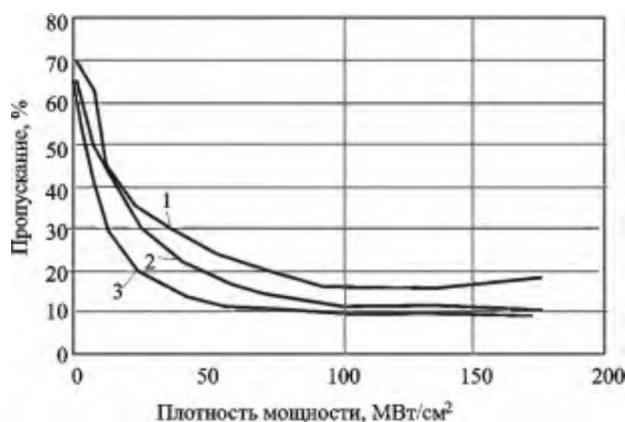
в воде и тетрагидрофуране, а также УНТ РХТУ в диметилформамиде при линейном пропускании  $T_0 = 55\%$  (рис. 4.36) и  $T_0 = 70\%$  (рис. 4.37). Как видно из этих рисунков, КО  $\sim 11$  в водной дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ при меньшем значении  $T_0 = 53\%$ . В случае дисперсии МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в ТГФ КО  $\sim 9$  при  $T_0 = 55$  и  $70\%$ . Для дисперсии нанотрубок УНТ РХТУ в ДМФА КО  $\sim 8$  при меньшем значении  $T_0 = 56\%$ .



**Рис. 4.35.** 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

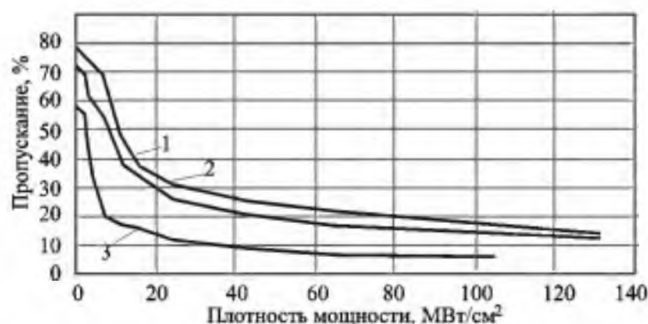


**Рис. 4.36.** Зависимость пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 355 нм дисперсий функционализированных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ П/ПЭПА\_ТЭГ в воде (1) и тетрагидрофуране (2), а также для дисперсии 2/4-слойных углеродных нанотрубок УНТ РХТУ в диметилформамиде (3) при линейном пропускании 70%. Толщина кюветы 5 мм



**Рис. 4.37.** 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

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.

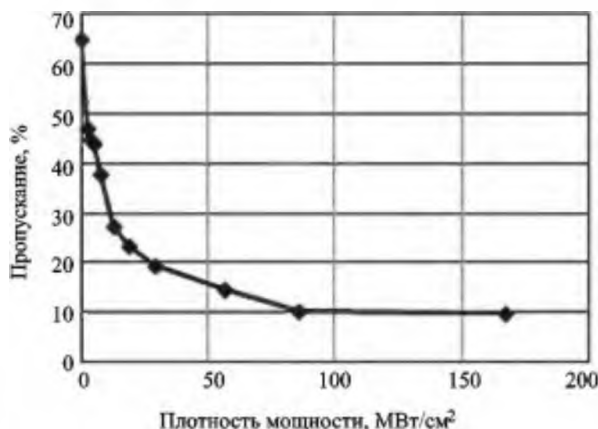


**Рис. 4.38.** Зависимости пропускания от плотности мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм для композитов на основе полиметилметакрилата с функционализированными однослойными углеродными нанотрубками ОУНТ-СОСl, ОУНТ-К и ОУНТ-К<sup>2</sup> при линейном пропускании 80 (1), 73 (2) и 61 % (3)

На рис. 4.38 представлены зависимости  $T(W)$  для композитов на основе полиметилметакрилата ПММА с функционализированными однослой-

ными углеродными нанотрубками ОУНТ-СОС1, ОУНТ-К и ОУНТ-К<sup>2</sup> для трех значений  $T_0 = 80$  (1), 73 (2) и 61% (3). Как видно из рисунка, КО выше в случае использования нанотрубок ОУНТ-СОС1 и равен ~15.

На рис. 4.39 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  $\sim T_0 = 65\%$ .



**Рис. 4.39.** 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%

Приведенные выше результаты измерений коэффициента ослабления ЛИ сведены в табл. 4.3. 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 в 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.

Нелинейные нанокомпозиционные и дисперсные материалы на основе углеродных нанотрубок предназначены для использования в приборах для защиты органов зрения и светочувствительных элементов оптических сенсоров от поражающего действия мощного лазерного излучения. Результаты настоящих исследований могут быть внедрены в отрасли промышленности с высокой степенью проникновения лазерной техники. Мощные лазеры применяются в таких приборах, как лазер-



ные сварочные аппараты и резаки, лазерные дальномеры, лазерные хирургические аппараты, лазерные микроскопы, лазерные спектрофотометры, лазерные системы целеуказания. Основными потребителями нелинейных наноконпозиционных 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. 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 в целях предохранения их повреждения.

**Таблица 4.3.** Результаты измерений коэффициента ослабления лазерного излучения  $KO_{\text{макс}}$

| №  | Длина волны, нм | Растворитель | Тип нанотрубок      | $KO_{\text{макс}}$ |
|----|-----------------|--------------|---------------------|--------------------|
| 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/ДМФА 5% | ОУНТ-COSI           | 15                 |
| 18 |                 |              | ОУНТ-K              | 5                  |
| 19 |                 |              | ОУНТ-K <sub>2</sub> | 5                  |
| 20 | 1064            |              | МУНТ I              | 11                 |

Проведенные исследования направлены на решение 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».

Научные результаты работы открывают перспективы развития направления нанoeлектроники в мире и в МИЭТ.

Авторы признательны сотрудникам ООО «НПФ «ДЕЛТАРУС»» Пономаревой О.В. и Пономареву Е.А. за передачу результатов технологических испытаний материалов и сотруднику кафедры биомедицинских систем 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» (соглашения № 14.575.21.0044 и № 14.575.21.0089).

## Литература

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, v. 17, p. 299–338.
2. Hollins R.C. Goals, architectures and materials for broadband eye protection. — Nonlinear Optics, 2001, v. 27, p. 1–11.
3. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Селищев С.В. Лазерный метод создания биосовместимых наноматериалов с углеродными нанотрубками. // «Нанотехнологии в электронике», под ред. Чаплыгина Ю.А., вып. 2. — М.: Техносфера, 2013, с. 407–448.
4. Sliney D.H., Dennis J.E. Safety concerns about laser pointers. — J. Laser Appl., 1994, v. 6, p. 159–164.
5. Guiliano C.R., Hess L.D. Reverse saturable absorption — IEEE J. Quant. Electr., 1967, v. 3, p. 358–367.
6. Грязнов Ю.М., Лебедев О.Л., Частов А.А. О затемняющих растворах фталоцианинов. — ЖПС, 1969, т. 11, с. 76–78.
7. Протокол IV от 05.10.95 г. Конференции государств-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, v. 22, No. 24, p. 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, v. 281, p. 1653–1656.

11. *van Stryland E.W., Wu Y.Y., Hagan D.J.* Optical limiting with semiconductors. — JOSA, 1988, v. 5, No. 9, p. 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, v. 1105, p. 103–113.
13. *Cronin-Golomb M., Yariv A.* Optical limiters using photorefractive nonlinearities. — J. Appl. Phys. 1985, v. 57, No. 11, 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, v. 20, No. 24, p. 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, v. 6, No. 4, p. 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, v. 273, p. 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, v. 73, p. 3632–3634.
21. *James D.B., McEwan K.J.* Bubble and refractive processes in carbon suspensions. — Nonlinear Optics, 1999, v. 21, p. 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, v. 82, p. 2548–2551.
23. *Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В.* Лазерно-индуцированные процессы в нанокompозитах 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, v. 244, p. 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, v. 112, p. 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, v. 113, No. 29, p. 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, v. 114, p. 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, v.133, No. 2, p. 992–997.
34. Белоусова И.М., Данилов О.Б., Виденичев Д.А., Вольякин 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., Ичкидидзе 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, v. 115, No. 3, p. 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. *Томшико М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томшико А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е.* Многослойные углеродные нанотрубки и их применение. — Рос. хим. журнал, 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 fluorine-containing single-walled carbon nanotubes having mobile ether bonds — *Mendeleev Commun.*, 2012, v. 22, p. 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, v. 22, No. 24, p. 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.

## Сведения об авторах

**Бобринецкий Иван Иванович**, ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнологии» Национального исследовательского университета «МИЭТ», доктор технических наук.

**Герасименко Александр Юрьевич**, доцент кафедры биомедицинских систем Национального исследовательского университета «МИЭТ», кандидат физико-математических наук, доцент.

**Подгаецкий Виталий Маркович**, профессор кафедры биомедицинских систем Национального исследовательского университета «МИЭТ», доктор физико-математических наук, профессор.

**Савельев Михаил Сергеевич**, аспирант кафедры биомедицинских систем Национального исследовательского университета «МИЭТ».

**Светличный Валерий Анатольевич**, заместитель начальника лаборатории новых материалов и перспективных технологий Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент.

**Селищев Сергей Васильевич**, заведующий кафедрой биомедицинских систем Национального исследовательского университета «МИЭТ», доктор физико-математических наук, профессор.

**Терещенко Сергей Андреевич**, профессор кафедры биомедицинских систем Национального исследовательского университета «МИЭТ», доктор физико-математических наук, профессор.