

Нелинейные оптические свойства и спектральные характеристики суперконтинуума углеродных квантовых точек, модифицированных диоксидом титана

Ю.Н.Кульчин, А.Ю.Майор, Д.Ю.Проценко, И.В.Постнова, Ю.А.Щипунов

Исследованы нелинейно-оптические свойства и спектральные характеристики суперконтинуума растворов углеродных квантовых точек, полученных методом гидротермального синтеза из хитина, которые дополнительно были покрыты диоксидом титана. Показано, что диоксид титана оказывает активирующее действие, обуславливая более высокий выход суперконтинуума в сине-фиолетовой области спектра и позволяя варьировать нелинейные характеристики углеродных квантовых точек.

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, нелинейный показатель преломления, филаментация, суперконтинуум, фемтосекундные импульсы.

1. Введение

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются новым классом углеродных наноразмерных частиц в ряду таких уникальных наноструктур, как фуллерены, нанотрубки, графен и наноалмазы. Они впервые были получены в процессе очистки однослойных углеродных нанотрубок с помощью электрофореза в 2004 г. [1], а затем – путем лазерной абляции графитового порошка [2]. УКТ представляют собой дискретные наночастицы углерода, имеющие некоторое сходство с наноалмазами, а также принципиальные отличия от них [3, 4]. Они заключаются в фотолюминесцентных свойствах, отсутствующих у других углеродных материалов [1]. По данным ряда исследований фотолюминесценция возникает при рекомбинации экситонов в поверхностных энергетических ловушках [2]. Положение пика и интенсивность широкополосной эмиссии УКТ в видимой области спектра могут быть согласованы с длиной волны возбуждения выбором их размеров, метода синтеза и функциональных групп, покрывающих поверхность [5]. В дальнейшем были исследованы такие свойства УКТ, как фотоиндуцированная передача электронов, окислительно-восстановительные свойства [6] и биосовместимость [7].

Благодаря своим уникальным свойствам и большим потенциальным возможностям УКТ все больше приме-

няются в биомедицине, оптронике, катализе, биосенсорах и т.д. Предполагается, что УКТ имеют нелинейные оптические свойства, которые в значительной степени зависят от пассивации их поверхности и природы используемых органических остатков (радикалов), размера и, возможно, методов синтеза [8,9]. Однако исследования в этом направлении были проведены только для нано- и пикосекундного излучения [10]. Целью настоящей работы является изучение нелинейных оптических свойств и спектров суперконтинуума (СК) растворов УКТ при возбуждении лазерными импульсами фемтосекундной длительности.

2. Эксперимент

УКТ были синтезированы из хитина гидротермально, как описано в [11]. Их поверхность модифицировали диоксидом титана методом минерализации, предложенным для растворимых полисахаридов и целлюлозы в работах [12, 13]. Размер полученных УКТ находился в диапазоне 2–4 нм. Список приготовленных образцов приведен в табл.1.

Для исследования спектральных характеристик СК и нелинейных свойств образцов методом z-сканирования использовались экспериментальные установки, описанные нами в [14, 15]. Они были дополнены генератором излучения гармоник и двухчастотными зеркалами (для длин

Ю.Н.Кульчин. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5

А.Ю.Майор. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: maurog@iacp.dvo.ru

Д.Ю.Проценко. Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, Россия, 690059 Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

И.В.Постнова. Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8; Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Ю.А.Щипунов. Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 8 февраля 2016 г.

Табл.1. Исследованные образцы УКТ.

Образец	Концентрация УКТ (%)	Способ получения
CD1	0.058	Гидротермальный синтез из хитина креветок при температуре 180 °С в течение 18 ч
CD2	0.1	Гидротермальный синтез из хитина лобстера, при температуре 180 °С в течение 22 ч
CDTi1	0.058	Обработка диоксидом титана УКТ из хитина креветок
CDTi2	0.058	Обработка тройным количеством диоксида титана УКТ из хитина креветок

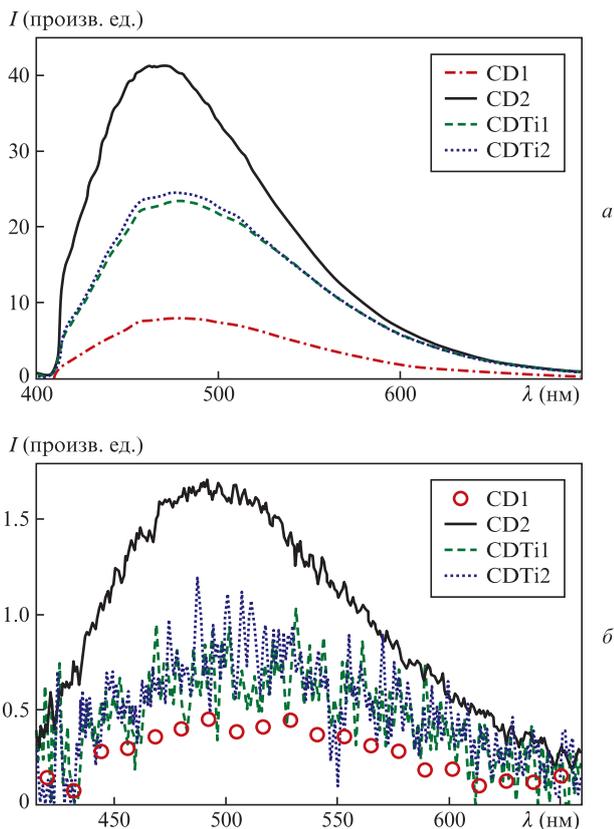


Рис.1. Спектры флуоресценции образцов при однофотонном возбуждении на $\lambda = 400$ нм (а) и двухфотонном возбуждении на $\lambda = 800$ нм (б).

волн $\lambda = 400$ и 800 нм). Длительность импульса излучения на $\lambda = 800$ нм равнялась 45 фс, его энергия не превышала 5 мДж. Длительность импульса излучения на $\lambda = 400$ нм составляла 85 фс, а его энергия не превышала 1 мДж.

Спектры флуоресценции образцов при одно- и двухфотонном возбуждении приведены на рис.1, а спектры их пропускания – на рис.2. Исследована филаментация фемтосекундных лазерных импульсов излучения с $\lambda = 800$ нм и длительностью ~ 45 фс в этих образцах. Порог генерации СК в CD1 примерно равен порогу в дистиллированной воде (точность измерения не хуже 5%), а для CD2 он выше на $\sim 10\%$. Для образцов CDTi1 и CDTi2 порог ниже, чем у дистиллированной воды, на 15%.

Спектры СК образцов в видимой области представлены на рис.3. Из исследованных образцов образцы CDTi1 и CDTi2, активированные диоксидом титана, имеют более высокий выход СК в синей области спектра. Отличие от немодифицированных УКТ составило около 20%.

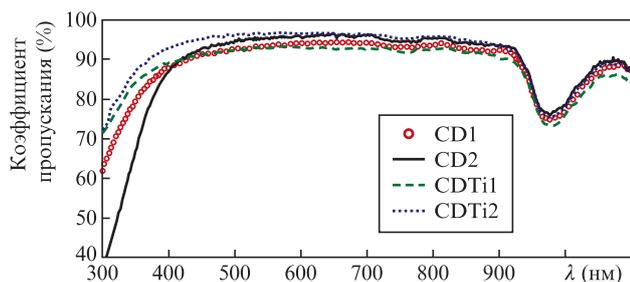


Рис.2. Спектры пропускания при оптической толщине образцов 5 мм.

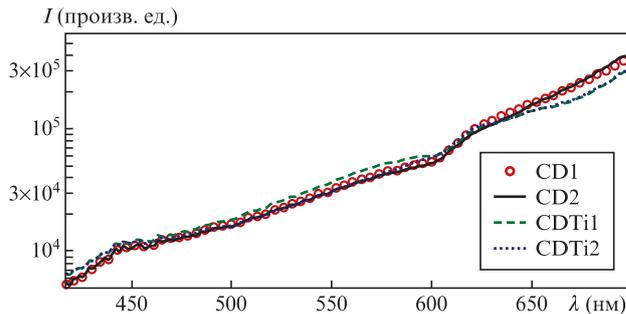


Рис.3. Спектры СК образцов.

Методом z-сканирования проведены измерения нелинейных показателя преломления n_2 и коэффициента поглощения β образцов при возбуждении на $\lambda = 800$ и 400 нм в кювете толщиной 1 мм. Результаты измерений представлены в табл.2.

Табл.2. Измеренные нелинейно-оптические характеристики образцов.

Образец	Длина волны возбуждения (нм)			
	800		400	
	n_2 (10^{-16} см ² /Вт)	β (10^{-12} см/Вт)	n_2 (10^{-16} см ² /Вт)	β (10^{-12} см/Вт)
CD1	2.0 ± 0.2	4.7 ± 0.5	2.6 ± 0.3	6.6 ± 0.7
CD2	2.3 ± 0.2	3.7 ± 0.4	5.2 ± 0.5	8.8 ± 0.9
CDTi1	1.9 ± 0.2	4.2 ± 0.4	3.2 ± 0.3	7.9 ± 0.8
CDTi2	2.0 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	6.8 ± 0.7
Дистиллированная вода	2.0 ± 0.2	5.8 ± 0.6	$2,8 \pm 0.3$	$6,5 \pm 0.7$

Из табл.2 видно, что нелинейные показатели преломления образцов растворов УКТ и растворителя при возбуждении ИК излучением почти одинаковы, а коэффициенты нелинейного поглощения растворов УКТ заметно меньше. При возбуждении фиолетовым излучением коэффициенты β образцов увеличиваются по сравнению с растворителем, но поведение нелинейного показателя преломления в этом случае не столь однозначно. Для образцов CD1 и CDTi2 наблюдалось незначительное уменьшение показателя n_2 по сравнению с растворителем, а для CD2 и CDTi1 – увеличение.

3. Заключение

Обнаружено, что покрытие из диоксида титана оказывает активирующее действие на УКТ, вызывая значительное увеличение выхода флуоресценции без существенного изменения их нелинейно-оптических свойств. Это активирование УКТ увеличивает выход СК в синей области спектра. Измерения методом z-сканирования показали, что нелинейно-оптические характеристики растворов новых наноразмерных структур на основе УКТ при возбуждении в ИК области ($\lambda = 800$ нм) примерно равны аналогичным характеристикам растворителя (дистиллированная вода). Согласно ранее проведенным исследованиям в случае возбуждения пикосекундными импульсами излучения с $\lambda = 1064$ и 532 нм [10] при добавлении УКТ наблюдается существенное уменьшение нелинейного показателя преломления n_2 для растворов по сравнению с растворителем. При возбуждении на $\lambda = 400$ нм поведение

n_2 для образцов отличается от его поведения в случае возбуждения в ИК области: для CD1 и CDTi2 происходило уменьшение n_2 , а для CD2 и CDTi1 – его увеличение по сравнению с растворителем. Активирование поверхности УКТ диоксидом титана позволяет варьировать их нелинейно-оптические характеристики.

Исследование процессов филаментации и нелинейно-оптических характеристик выполнено при финансовой поддержке гранта ДВО РАН №0262-2015-0060 по Программе Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» с использованием оборудования ЦКП ЛАМИ ИАПУ ДВО РАН, а исследование флуоресценции – при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-50-00034).

1. Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12736 (2004).
2. Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Meziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L.M., Xie S.Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7756 (2006).
3. Bourlinos A.B., Zboril R., Petr J., Bakandritsos A., Krysmann M., Giannelis E.P. *Chem. Mater.*, **24**, 6 (2012).
4. Bourlinos A.B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Georgakilas G., Giannelis E.P. *Chem. Mater.*, **20**, 4539 (2008).
5. Bourlinos A.B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Karakasides M., Giannelis E.P. *Small*, **4**, 455 (2008).
6. Wang X., Cao L., Lu F., Meziani M.J., Li H., Qi G., Zhou B., Harruff B.A., Kermarrec F., Sun Y.-P. *Chem. Commun.*, №25, 3774 (2009).
7. Yang S.-T., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P.G., Cao L., Meziani M.J., Liu J.-H., Liu Y., Chen M., Huang Y., Sun Y.-P. *J. Phys. Chem. C: Nanomater. Interfaces*, **113**, 18110 (2009).
8. Kamanina N.V., Shurpo N.A., Zubtsova Yu.A., Prokhorenkov A.V., Serov S.V., Vasilyev P.Ya., Studeonov V.I., Kajzar F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7838**, 78381G (2010).
9. Kamanina N.V., Kuzhakov P.V., Serov S.V., Kukharchik A.A., Petlitsyn A.A., Barinov O.V., Borkovskii M.F., Kozhevnikov N.M., Kajzar F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8622**, 86221B (2013).
10. Aloukos P., Papagiannouli I., Bourlinos A.B., Zboril R., Couris S. *Opt. Express*, **22**, 12013 (2014).
11. Щипунов Ю.А., Хлебников О.Н., Силантьев В.Е. *Высокомолекулярные соединения*, **57**, 18 (2015).
12. Shchipunov Y.A., Postnova I.V. *Colloids Surf. B*, **74**, 172 (2009).
13. Postnova I., Kozlova E., Cherepanova S., Tsybulya S., Rempel A., Shchipunov Y. *RSC Adv.*, **5**, 8544 (2015).
14. Кульчин Ю.Н., Майор А.Ю., Прощенко Д.Ю., Чехленок А.А., Постнова И.В., Голик С.С., Букин О.А., Щипунов Ю.А. *Квантовая электроника*, **44**, 793 (2014).
15. Кульчин Ю.Н., Майор А.Ю., Прощенко Д.Ю., Жижченко А.Ю., Голик С.С., Бабий М.Ю., Мирочник А.Г. *Квантовая электроника*, **45**, 477 (2015).