

07

Оптические исследования системы 2-(*n*-пролинол)-5-нитропиридин–фуллерен в среднем ИК-диапазоне спектра

© Н.В. Каманина, М.О. Искандаров, А.А. Никитичев

Всероссийский научный центр „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург

E-mail: kamanin@ffm.ioffe.rssi.ru

Институт лазерной физики, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 22 ноября 2002 г.

Проведены исследования структуры 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine–фуллерен в среднем инфракрасном диапазоне спектра ($\lambda = 2940$ nm). Показаны перспективы использования материалов на основе изученной среды для целей ограничения лазерного излучения указанного спектрального диапазона.

Перспективность использования структуры, 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine (PNP) в оптоэлектронике была продемонстрирована в ряде научных публикаций [1–4]. Изучены электрооптические характеристики данных систем, установлены высокие значения нелинейных восприимчивостей, показана возможность генерации гармоник, найдена температурная зависимость времен релаксации. В работе [3] рассмотрена актуальность применения тонких пленок этих органических композиций, выращенных из расплава, для создания волноводов, а в [4] проведено сравнительное исследование данных материалов с аналогичными средами методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической релаксационной спектроскопии. На возможность использования сенсibilизированных систем на основе PNP для целей ограничения оптического излучения было указано в работе [5], где исследовано нелинейное пропускание в структуре PNP-фуллерен на длине волны 532 nm и установлены некоторые закономерности и механизмы эффекта ограничения лазерного излучения в видимом диапазоне спектра.

В настоящей работе исследовано нелинейное пропускание структуры PNP–C₆₀ в среднем инфракрасном диапазоне спектра, на длине волны 2940 nm с целью создания нелинейных абсорберов лазерного излучения в данной области.

В экспериментах были использованы указанные выше фоточувствительные среды, на основе которых готовили составы 3%-й концентрации в тетрахлорэтано. В качестве сенсibilизаторов применялись фуллерены C_{60} . Концентрация фуллеренов составляла диапазон значений 0.1–3 wt.%. Исследовались растворы и тонкие пленки указанных композиций. Толщина кварцевой кюветы при исследовании растворов составляла 10 mm. При изготовлении тонких пленок на основе PNP использовался нефоточувствительный полиимид 81A для повышения пленкообразующей способности композиции. Соотношение между PNP и пленкообразующей основой было 2:1. Полученные составы методом центрифугирования наносились на кварцевые подложки либо на подложки из BaF_2 с предварительно напыленными проводящими слоями, что позволяло в дальнейшем проводить измерение фотопроводимости. Толщина пленок составляла 1–3 μm . Для сравнительных экспериментов были изготовлены тонкие пленки полиимида 81A и системы полиимид 81A–фуллерен.

Спектральные исследования были выполнены на спектрометре Pekin-Elmer Lambda 9 в диапазоне длин волн 200–3000 nm. Изучение эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащих средах указанного состава проводилось в условиях однопроходовой схемы [6]. В качестве источника излучения использовался импульсный Eg^{3+} :YAG-лазер с длительностью импульса 500 μs . Длина волны выходного излучения была 2940 nm. Диаметр лазерного пятна на образце составлял ~ 3.5 mm. Регистрировались падающая и прошедшая через образец энергии. Для варьирования падающей энергией излучения использовались калиброванные светофильтры. Регистрация входного и выходного сигналов осуществлялась непосредственно измерителями энергии лазерного излучения.

На рис. 1 представлен спектр поглощения полученной из раствора в тетрахлорэтано тонкой пленки структуры PNP, сенсibilизированной фуллереном C_{60} . Там же, для сравнения, приведены спектры поглощения чистого и сенсibilизированного фуллереном C_{60} полиимида 81A, а также показан спектр поглощения PNP с пленкообразующей добавкой. Видно, что вблизи волны излучения используемого лазерного источника (2940 nm) четко регистрируется пик поглощения для тонкой пленки PNP, сенсibilизированной фуллереном C_{60} .

На рис. 2 приведены зависимости плотности выходной энергии излучения (W_{out}) от плотности входной энергии W_{in} для растворов и тонких

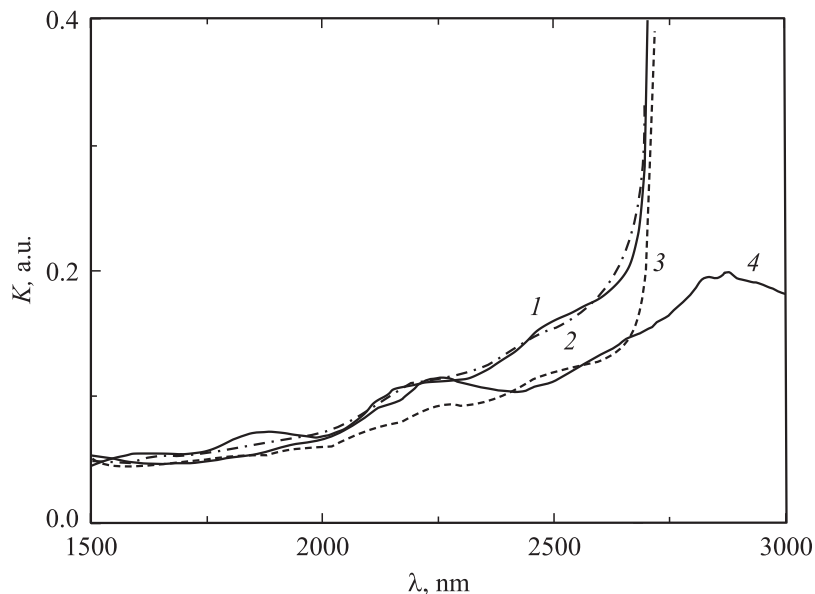


Рис. 1. Спектры поглощения полученных из растворов в тетрахлорэтане пленок: 1 — чистый полиимид 81А; 2 — полиимид 81А + 1 wt.% C_{60} ; 3 — PNP + полиимид 81А; 4 — PNP + 1 wt.% C_{60} + полиимид 81А.

пленок PNP, сенсibilизированных фуллереном C_{60} . Зависимость 1 (основной график) соответствует пропусканию кюветы с раствором PNP с 1 wt.% C_{60} . Зависимость 2 (вставка к рис. 2) определяет пропускание сенсibilизированной фуллереном C_{60} тонкой пленки PNP. Видно, что для всех сенсibilизированных образцов наблюдается ослабление энергии входного пучка в 4 раза (для растворов) и в 1.5 раза (для тонких пленок) при плотности падающей энергии, превышающей $0.9-1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Заметим, что при исследовании пропускания растворов в диапазоне плотностей падающей энергии $\sim 1.5-2.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ пятно на образце было модифицировано с помощью конденсора до диаметра 1 mm. Визуально не было зарегистрировано существенных изменений в структуре образца, однако, естественно, тепловой нагрев среды обуславливает более значимые процессы агрегации частиц в растворах фуллеренов при указанных плотностях падающей энергии. Таким образом, больший

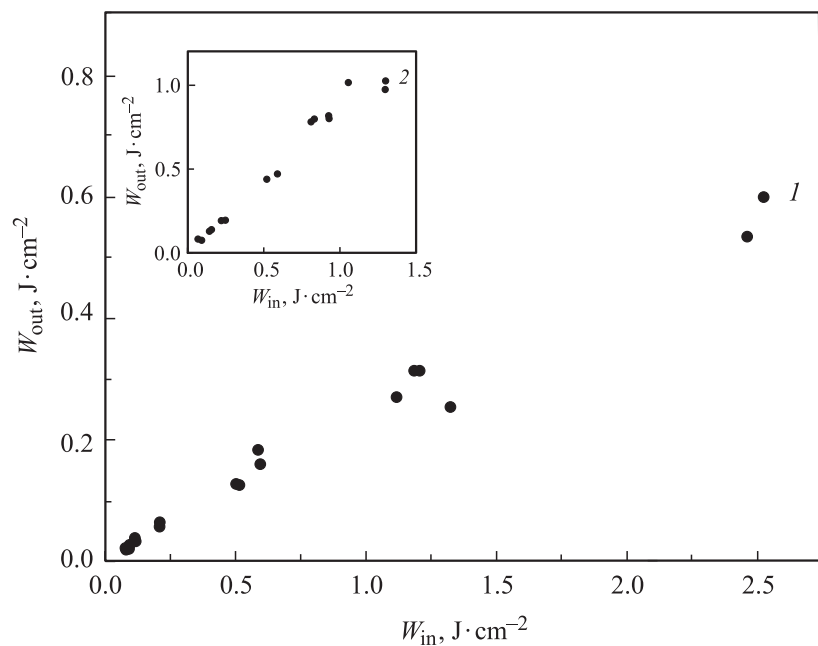


Рис. 2. Зависимости плотности выходной энергии излучения (W_{out}) от плотности падающей энергии (W_{in}) для растворов (1) PNP с 1.0 wt.% C_{60} (основной график) и тонких пленок (2) PNP с 1.0 wt.% C_{60} (вставка к рис. 2). Соотношение между PNP и пленкообразующей основой было 2:1. $\lambda = 2940$ nm.

уровень ослабления для фуллеренсодержащих растворов, по-видимому, обусловлен влиянием светоиндуцированного рассеяния, ярко проявляющегося в растворах фуллеренов в разных растворителях [7]. Однако наряду с указанным явлением, проявляющимся в этом эффекте, необходимо учитывать спектральные особенности и молекулярную специфику молекул PNP. Действительно, молекулы PNP близки по своей структуре к молекулам 2-субститутированного-5-нитропиримидина, нелинейные оптические свойства которых были продемонстрированы в работах [8–10]. Обе эти структуры в качестве акцепторного фрагмента органической молекулы содержат группу NO_2 , связанную с бензольным кольцом. Для отдельной молекулы или радикала NO_2 характерна энергия сродства к электро-

Вольт-амперные характеристики тонких пленок PNP: чистого и сенсibilизированного фуллереном C₆₀

Напряжение смещения, V	Ток, А			
	Чистый PNP		PNP + 0.1 wt.% C ₆₀	
	темновой	световой	темновой	световой
3	$\sim 10^{-12}$	$0.2 \cdot 10^{-11}$	$0.5 \cdot 10^{-11}$	$0.8 \cdot 10^{-11}$
5	$\sim 10^{-12}$	$0.4 \cdot 10^{-11}$	$0.7 \cdot 10^{-11}$	$0.93 \cdot 10^{-11}$
10	$0.5 \cdot 10^{-11}$	$0.9 \cdot 10^{-11}$	$0.8 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$
15	$0.55 \cdot 10^{-11}$	$0.92 \cdot 10^{-11}$	$0.99 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
20	$0.7 \cdot 10^{-11}$	$0.95 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$0.37 \cdot 10^{-10}$
30	$0.65 \cdot 10^{-11}$	$0.98 \cdot 10^{-11}$	$1.25 \cdot 10^{-11}$	$0.6 \cdot 10^{-10}$
40	$0.8 \cdot 10^{-11}$	$0.12 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$0.76 \cdot 10^{-10}$
50	$0.83 \cdot 10^{-11}$	$0.2 \cdot 10^{-10}$	$1.53 \cdot 10^{-11}$	$0.97 \cdot 10^{-10}$

ну 2.3 eV, однако в соединении с бензольным кольцом группа NO₂ имеет энергию сродства к электрону всего 0.54 eV [11], что более чем в 4 раза меньше значения данного параметра для фуллерена. Таким образом, в системе PNP вполне возможно ожидать проявление процесса комплексообразования между матричной молекулой и фуллереном. Данные по фотопроводимости, полученные из измерений вольт-амперных характеристик соответствующих пленок, также не противоречат процессу комплексообразования. Указанные характеристики представлены в таблице для чистых и сенсibilизированных фуллереном C₆₀ структур PNP. Заметим, что при измерении вольт-амперных зависимостей в качестве второго электрода были использованы золотые контакты, напыленные на верхнюю поверхность пленки, причем площадь контактов была различной, чтобы нивелировать погрешность фотопроводниковых измерений. Из данных таблицы видно, что в сенсibilизированных образцах наблюдается увеличение фотопроводимости практически на порядок величины.

Кроме того, поскольку носители могут быть делокализованы после переноса на фуллереновые молекулы [12], сам процесс увеличения фотопроводимости в сенсibilизированных образцах может свидетельствовать о наличии свободных носителей заряда, поглощение которых

необходимо учитывать в пропускании излучения через фуллеренсодержащую среду.

Естественно, что для более адекватного представления данных по подтверждению комплексообразования в системе PNP-фуллерен и учета роли дополнительного поглощения в системе PNP-фуллерен за счет комплексообразования, необходимо провести квантово-химические расчеты, которые бы более точно идентифицировали роль фуллерена (донор или акцептор?) в органической структуре указанного типа, однако уже из первых экспериментов настоящего исследования можно сделать вывод о существовании нескольких механизмов ограничения излучения инфракрасного диапазона спектра при использовании вышеуказанных структур.

Для определенности оценим вероятность проявления нелинейных эффектов в структуре PNP-фуллерен при плотности энергии $\sim 2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ и длительности импульса $500 \mu\text{s}$. Известно, что для реализации, скажем, высокочастотного эффекта Керра необходимо достижение интенсивности засветки на уровне значений внутриатомного E_{at} электрического поля среды [13]. Более конкретно, $E_{at} = e/a^2 = 2 \cdot 10^7 \text{ СГСЭ}$, при величине заряда электрона $e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ}$ и боровском радиусе $a = 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В настоящем эксперименте величина напряженности поля E световой волны может быть найдена из значения интенсивности засветки по формуле $E = \sqrt{8\pi I/c}$. Учитывая, что $I = 0.5 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.5 \cdot 10^{11} \text{ СГСЭ}$ и $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, получим $E = 6.5 \text{ СГСЭ}$. Отсюда получим, что $E/E_{at} \approx 3.25 \cdot 10^{-7}$. Таким образом, для данной интенсивности света ($\sim 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) вклад нелинейной составляющей оказывается малым. Однако нелинейный эффект может быть сильным благодаря тому, что он способен накапливаться в процессе распространения световой волны. Таким образом, для более существенного проявления ограничения на данной длине волны необходимо в дальнейшем либо провести исследования при более коротких длительностях импульса засветки, либо поставить эксперименты с использованием схемы, допускающей несколько проходов светового пучка через тестируемую органическую среду.

Результаты первых экспериментов на длине волны 2940 nm могут быть положены в основу создания нелинейных абсорберов среднего инфракрасного диапазона спектра и пространственно-временных модуляторов света на основе сенсibilизированных фуллеренами молекул PNP.

Авторы благодарят В.И. Берендяева (ГНЦ „НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия), А. Leyderman и А. Barrientos (Physics Department of Puerto-Rico University, Mayagüez, PR, USA), а также В.И. Ильину (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за помощь в работе.

Исследования поддержаны ISTC Project 1454 „Optical barrier“ и грантами РФФИ № 01–03–33162 и 00–15–99067.

Список литературы

- [1] *Eich M., Looser H., Yoon Do Y., Twieg R., Bjorklund G., Baumert J.C.* // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. B 6. P. 1590–1597.
- [2] *Lahajnar G., Zupančič I., Blinc R., Zidanšek A., Kind R., Ehrensperger M.* // Z. Phys. 1994. V. B95. P. 243–247.
- [3] *Leyderman A., Cui Y., Penn B.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2711–2717.
- [4] *Cui Y., Wu J., Kamanina N., Pasaje A., Leyderman A., Barrientos A., Vlasse M., Penn B.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 3215–3221.
- [5] *Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В 12. С. 65–74.
- [6] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А.* // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [7] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Краснопольский В.Е., Смирнов В.А., Соснов Е.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. № 5. С. 845–852.
- [8] *Каманина Н.В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 1026–1033.
- [9] *Kamanina N.V.* // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2001. V. 3. N 5. P. 321–325.
- [10] *Kamanina N.V.* // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2002. V. 4. N 4. P. 571–574.
- [11] *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.К., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [12] *Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Part 2. V. 36. № 3B. P. L372–L375.
- [13] *Ахманов С.А., Никитин С.Ю.* Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.