

07

Оптические исследования системы полиимид–фуллерен в ближнем ИК-диапазоне спектра ($\lambda = 1047$ nm)

© 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 18 февраля 2003 г.

Впервые проведены исследования структуры polyimide–фуллерен в ближнем инфракрасном диапазоне спектра ($\lambda = 1047$ nm). Показаны возможности использования материалов на основе изученной системы для целей ограничения лазерного излучения указанного спектрального диапазона.

Введение. Известно, что оптимизировать характеристики материалов, пригодных для использования в различных областях науки и промышленности, — довольно сложная задача. Однако в настоящее время существует класс веществ, введение которых в матричную среду существенно изменяет спектральные, фотопроводниковые и нелинейные оптические свойства последней. К указанным материалам относятся фуллерены. Так, в работе [1] рассмотрен эффект введения фуллерена C_{60} в поли[(дисиланилен) олигофенилен]. Показано, что фотопроводимость исследуемой системы существенно увеличивается, хотя происходит тушение люминесценции в изученных образцах. Исследованы также спектры поглощения фуллеренсодержащих полисиланов в диапазоне длин волн 200–500 nm и найдено некоторое увеличение поглощения вблизи 250–275 nm при введении 5–10 mol.% фуллерена C_{60} . Увеличение фотопроводимости в системе поливинилкарбазол при сенсбилизации ее фуллеренами C_{60} и C_{70} обнаружено в работе [2], а в публикации [3] на основе исследования аналогичной структуры C_{60} -поли(*N*-винилкарбазол) исследован процесс фотоиндуцированного переноса заряда и показано наличие широкой полосы поглощения в диапазоне 400–700 nm при введении 0.7 mol.% фуллерена C_{60} . Увеличение фотопроводимости в фуллеренсодержащей системе поливинилкарбазола

связывается с образованием нового комплекса между молекулой C_{60} и карбазол-фрагментом органической матрицы. Для аналогичных структур авторами работы [4] была осуществлена запись голографических решеток, что не только определило перспективы потенциального применения карбазолсодержащих материалов с фуллеренами как уникальных проводящих фоточувствительных структур, но и показало их возможное использование в качестве материалов нелинейной оптики. Уникальные оптические, фотоэлектрические свойства растворимых ароматических полиимидов, определяемые возможностью возбуждения π -электронных систем данных материалов, позволили использовать фуллерены C_{60} и C_{70} для эффективного регулирования донорно-акцепторного взаимодействия в них и проявления эффекта ограничения оптического излучения и светоиндуцированного изменения показателя преломления в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра [5,6].

Таким образом, показано, что существует достаточно убедительная возможность варьирования свойствами оптических материалов за счет введения фуллеренов. Однако заметим, что вплоть до настоящего времени научные исследования, посвященные изучению свойств органических структур в ИК-диапазоне спектра, были немногочисленны, что определяет актуальность проведения исследований именно в данной области спектра. В работе [7] было обнаружено нелинейное пропускание в системе фталоцианин-цинк, сенсibilизированной фуллереном C_{60} , при облучении последней импульсами лазера на длине волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$ в наносекундном диапазоне длительностей. Установлено, что при начальном пропускании $\sim 75\text{--}80\%$ (при малых плотностях падающей энергии) система практически прозрачна и ограничивает лазерный луч вдвое при высоких значениях падающей энергии. Авторы [7] объяснили свои результаты проявлением процесса комплексообразования в системе с ярко выраженным донорно-акцепторным взаимодействием. В публикации [8] изучались углеродные суспензии в воде и CS_2 . Обнаружено восьмикратное ослабление лазерного излучения при облучении образцов импульсами наносекундной длительности на длине волны 1064 nm . Показано, что нелинейное пропускание обусловлено сложными термодинамическими процессами в жидкости при ее нагреве лазерными импульсами с плотностью энергии падающего пучка $\sim 10\text{--}100 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. В работе [9] рассмотрено проявление нелинейного поглощения в тонких пленках C_{60} -поли (3-октилтиофен) на основе межмолекулярного взаимодействия с образованием комплексов

с переносом заряда и рассчитано также светоиндуцированное изменение показателя преломления в диапазоне 1100–1130 nm. Определена перспектива изучения пленок C₆₀-поли(3-октилтиофен) в миллиметровой области спектра с целью обнаружения нелинейного поглощения. В работе [10] были зарегистрированы комплексы с переносом заряда между молекулами фуллеренов C₆₀ и C₇₀ и группой органических доноров, ответственные за поглощение на $\lambda = 900$ nm. Двухступенчатый характер ограничения излучения за счет двухспектрального управления был продемонстрирован в работе [11] для системы π -сопряженная молекула полиимида–фуллерен C₇₀ на длине волны 1315 nm, для аналогичной системы в работе [12] изучена генерация третьей гармоники пикосекундного излучения Nd:YAG-лазера (первая гармоника на длине волны 1064 nm).

В настоящей работе исследовались нелинейные оптические свойства нанокompозита на основе системы полиимид–фуллерен с целью возможного применения указанных нанокompозиционных фуллеренсодержащих материалов для ограничения оптического излучения ближнего ИК-диапазона. Показаны первые результаты исследования эффекта ограничения лазерного излучения в данных системах на длине волны 1047 nm. Приведены сравнительные данные по эффекту ограничения аналогичных систем в видимом диапазоне спектра.

Экспериментальные условия и результаты. В экспериментах был использован фоточувствительный полиимид 6В (ПИ6В), на основе которого готовили 3–5%-ные растворы в тетрахлорэтаноле (ТХЭ). В качестве сенсibilизаторов применялись фуллерены C₆₀ и/или C₇₀, применение анизотропной молекулы C₇₀ вызывало более яркое проявление нелинейно-оптических свойств, что обусловило дальнейший выбор образцов именно с данным типом фуллеренов. При изготовлении тонких пленок полиимида 6В использовался метод центрифугирования с последующей сушкой структур в течение 12–20 h. Пленки готовились на кварцевых подложках с предварительно напыленными электродами на основе индия и олова. Толщина пленок составляла 2–5 μ m. Концентрация фуллеренов находилась в диапазоне значений 0.1–0.5 wt.%.

Спектральные исследования были выполнены на спектрометре-спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 в диапазоне длин волн 200–3000 nm. Изучение эффекта оптического ограничения лазерного излучения в средах указанного состава проводилось в условиях однопроходовой схемы [13]. В качестве источника излучения использовался

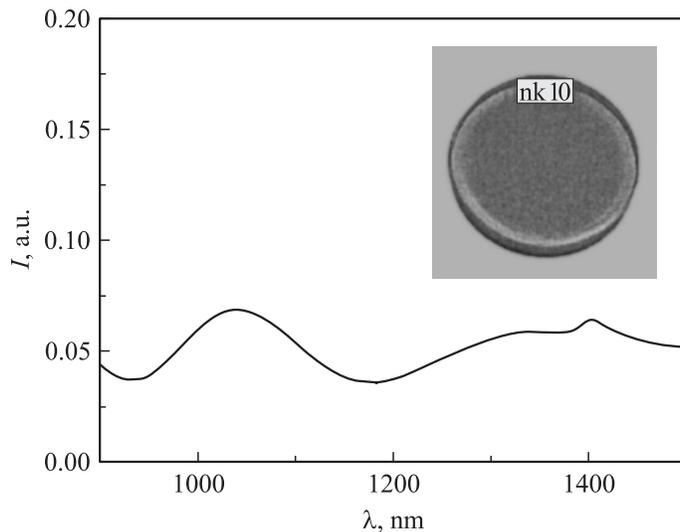


Рис. 1. ИК-спектр поглощения системы полиимид– C_{70} . На вставке показан общий вид образца полиимида, sensibilizированного 0.2 wt.% C_{70} . I — оптическая плотность.

импульсный Nd:YLiF₄-лазер с длительностью импульса 8 ns. Длина волны выходного излучения была 1047 nm. Диаметр лазерного пятна на образце составлял ~ 2 mm. Регистрировались падающая и прошедшая через образец энергии. Регистрация входного и выходного сигналов осуществлялась непосредственно измерителями энергии лазерного излучения.

На рис. 1 представлен спектр поглощения структуры полиимид– C_{70} для ИК-диапазона спектра. Видно, что пропускание полиимидных систем в ИК-диапазоне, в частности на длине волны 1047 nm, составляет ~ 79 –85%. На рис. 2 приведены спектры поглощения чистых фуллеренов C_{70} в тетрахлорэтаноле и толуоле. На рис. 3 приведены результаты исследования эффекта ограничения лазерного излучения для системы полиимид– C_{70} на длине волны 1047 nm. Показаны зависимости плотности выходной энергии излучения (W_{out}) от плотности входной энергии (W_{in}) для трех структур полиимида: с содержанием 0.5 wt.% C_{70} (рис. 3, кривая 1), 0.2 wt.% C_{70} (рис. 3, кривая 2) и 0.1 wt.% C_{70} (рис. 3,

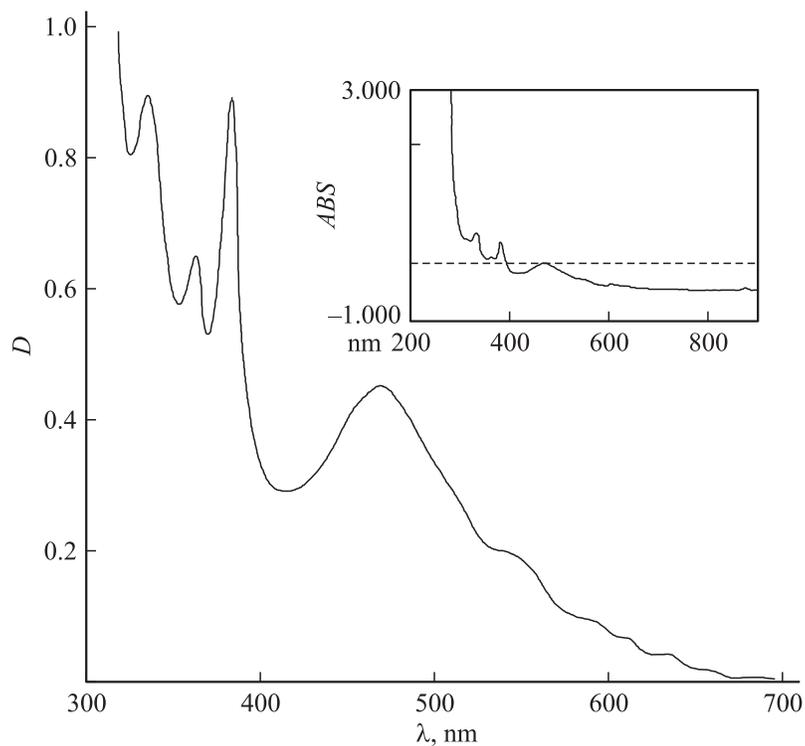


Рис. 2. Спектры поглощения фуллера C_{70} в тетрагидрофуране (основной график) и в толуоле (на вставке). По оси Y для обоих графиков указаны оптические плотности.

кривая 3). Учитывая, что линейное пропускание систем находилось в диапазоне 79–85%, а погрешность эксперимента была 5–7%, данные, приведенные на рис. 3, адекватно свидетельствуют о проявлении нелинейного ограничения излучения в системе полиимид–фуллерен на длине волны 1047 nm. Заметим, что сравнительные результаты настоящего исследования и известные из литературы характеристики эффекта ограничения [14–18], наблюдаемого для твердотельных систем различного состава, а также растворов и суспензий и облучаемых импульсами микро-, нано- и пикосекундного диапазонов на длинах волн

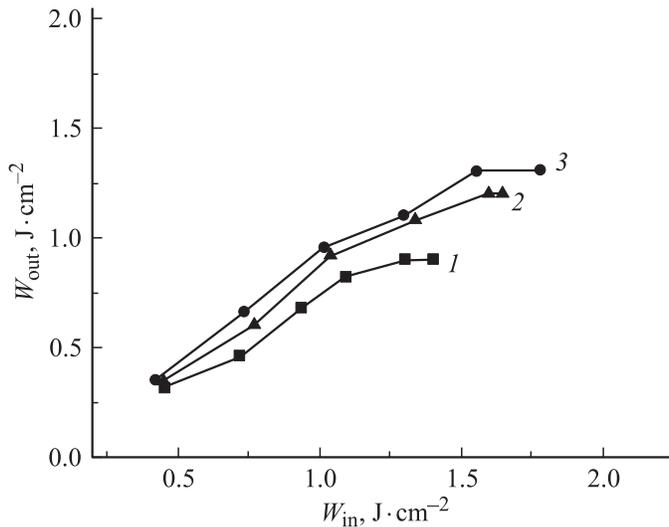


Рис. 3. Зависимости плотностей выходной энергии излучения от плотностей падающего излучения для системы полиимид– C_{70} на длине волны 1047 nm: 1 — 0.5 wt.% C_{70} ; 2 — 0.2 wt.% C_{70} ; 3 — 0.1 wt.% C_{70} .

ИК-области спектра, показаны в таблице. Там же приведены данные для структур, сенсibilизированных фуллереном C_{60} .

Итак, для системы полиимид– C_{70} на длине волны 1047 nm наблюдается нелинейное ограничение излучения указанного спектрального диапазона, что, по-видимому, возможно объяснить следующими причинами. Во-первых, основная полоса поглощения полиимидных систем лежит в области 270–275 nm, что не исключает проявления многофотонного поглощения в ИК-диапазоне и не противоречит спектральным особенностям (рис. 1) системы полиимид– C_{70} . Во-вторых, резонансная полоса поглощения чистого фуллерена C_{70} находится в диапазоне 430–520 nm (рис. 2), что делает возможным проявление двухфотонного поглощения на длине волны 1047 nm. В-третьих, найденный порог ограничения вблизи $0.6–0.7 J \cdot cm^{-2}$ для системы полиимид– C_{70} предполагает проявление светоиндуцированного изменения показателя преломления изучаемой среды за счет высокочастотного эффекта Керра, поскольку, как было показано в работах [5,19], изменение показателя преломления при

Сравнительные данные по ограничению оптического излучения для ИК-диапазона

Система	Начальное пропускание, %	Длина волны, nm	Длительность импульса, ns	Порог ограничения, $J \cdot cm^{-2}$	Порог разрушения, $J \cdot cm^{-2}$	Возможные механизмы ограничения	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8
Композит на основе галогенида серебра с наночастицами металлического серебра		3800–4200	250	0.005–0.025		Сдвиг полосы поглощения, связанной с плазмонным резонансом при одновременном увеличении коэффициента поглощения; изменение диэлектрической проницаемости компонент композита за счет тепловых эффектов	[14]
2-(<i>n</i> -prolinol)-5-nitropyridine–C ₆₀	65–70	2940	500 μs	0.9–1	≥ 1.5	Светоиндуцированное комплексообразование	[15]
Polyimide–C ₇₀	~ 80	1315	50	0.08–0.1	~ 2	Светоиндуцированное комплексообразование, влияние эффекта двухспектрального управления	[6,11]
Zn–Pc–C ₆₀	75–80	1064	Наносекундный диапазон			Светоиндуцированное комплексообразование	[7]

1	2	3	4	5	6	7	8
Carbon-black suspensions (SBS) в воде и в CS ₂	~ 80	1064	10	0.12–0.7		Термодинамические процессы в суспензиях при их нагреве лазерными импульсами с высокой плотностью энергии входного пучка $\geq 10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$	[8]
Carbon nanotube suspensions в воде и в хлороформе	≥ 90	1064	6	0.15–0.35		Нелинейное рассеяние, сублимация углеродных наночастиц	[16]
C ₆₀ (раствор)	~ 85	1064	35 ps	~ 3		Двухфотонное поглощение	[17]
Polyimide–C ₇₀	~ 79–85	1047	8	0.6–0.7	~ 2.5–3	Влияние двухфотонного поглощения фуллерена C ₇₀ , многофотонного поглощения полиимидной матрицы, а также возможное изменение показателя преломления системы за счет высокочастотного эффекта Керра	Настоящая работа
C ₆₀ (раствор)	84	710–740	10	2		Обратное насыщенное поглощение	[18]

Письма в ЖТФ, 2003, том 29, вып. 16

данных плотностях падающего излучения в наносекундном диапазоне длительностей импульса составляют $\sim 10^{-3}$, что влияет на проявление эффекта ограничения за счет дифракционных потерь.

Заключение.

1. В настоящем исследовании проведено изучение сопряженной структуры полиимид–фуллерен на длине волны $\lambda = 1047$ nm с целью определения перспектив функционирования нелинейных абсорберов на основе указанных выше систем в ближнем ИК-диапазоне.

2. Дискутировалось, что многофотонное поглощение, двухфотонные процессы, а также высокочастотный эффект Керра вносят вклад в проявление нелинейных особенностей изученных структур, что проявляется в реализации эффекта оптического ограничения излучения на используемой длине волны.

3. Результаты первых экспериментов на длине волны 1047 nm могут быть положены в основу создания нелинейных абсорберов ближнего инфракрасного диапазона спектра и пространственно-временных модуляторов света на основе сенсibilизированных фуллеренами молекул полиимида.

Авторы благодарят В.И. Берендяева (ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва) за помощь в работе.

Исследования частично поддержаны грантами РФФИ № 00–15–99067 и 01–03–33162.

Список литературы

- [1] *Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Part 2. V. 36. N 3B. P. L372–L375.
- [2] *Wang Y., Herron N., Casper J.* // Mater. Sci. Eng. B. 1993. V. 19. P. 61–66.
- [3] *Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaka H.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. N 26. P. 5118–5123.
- [4] *Orczyk M.E., Zieba J., Prasad P.N.* // Proceed. SPIE. 1993. V. 2025. P. 298–309.
- [5] *Kamanina N.V.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. N 1–3. P. 121–128.
- [6] *Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kognovitskii S.O., Zhevlakov A.P.* // Opt. Commun. 2001. V. 194. N 4–6. P. 367–372.
- [7] *Ruani G., Biscarini M., Cavallini M., Fontnini C., Murgia M., Taliani C.* // Abstract booklet of 2nd Intern. Symposium on Optical Power Limiting. Venice (Italy), July 2–5, 2000. P. 69.

- [8] *Riehl D., Fougeanet F.* // *Nonlinear Optics*. 1999. V. 21. N 1–4. P. 391–398.
- [9] *Lee K., Miller E.K., Saricifci N.S., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 15. P. 10 525.
- [10] *Konarev D.V., Zubavichus Y.V., Slovokhotov Yu.L., Shul'ga Yu.M., Semkin V.N., Drichko N.V., Lyubovskaya R.N.* // *Synthetic Metals*. 1998. N 92. P. 1.
- [11] *Каманина Н.В., Багров И.В., Белоусова И.М., Жевлаков А.П.* // *Оптика и спектроскопия*. 2001. Т. 91. № 1. С. 5–7.
- [12] *Ganeev R.A., Ryasniansky A.I., Kamanina N.V., Kulagin I.A., Kodirov M.K., Usmanov T.* // *J. Optics B: Quantum and Semiclassical Optics*. 2001. V. 3. N 3. P. 88.
- [13] *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.
- [14] *Багров И.В., Жевлаков А.П., Михеева О.П., Сидоров А.И., Судариков В.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28. Вып. 13. С. 40–43.
- [15] *Каманина Н.В., Искандаров М.О., Никитичев А.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. В. 8. С. 62–68.
- [16] *Vivien L., Riehl D., Lancon P., Nache F., Anglaret E.* // *Nonlinear Optics*. 2001. V. 27. N 1–4. P. 395–403.
- [17] *Ганеев Р.А., Каманина Н.В., Кулагин И.А., Ряснянский А.И., Тугушев Р.И., Усманов Т.* // *Квантовая электроника*. 2002. Т. 32. № 9. С. 781–788.
- [18] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* // *Journal: Applied Physics Letters*. 1997. V. 71. N 1. P. 46–48.
- [19] *Kamanina N.V.* // *Оптика и спектроскопия*. 2001. Т. 90. № 6. С. 959–963.