

07

## Лазерно-индуцированные процессы в нанокompозитах с фуллеренами и нанотрубками в ИК-области спектра

© В.А. Шулев, А.К. Филиппов, Н.В. Каманина

ФГУП „ГОИ им. С.И. Вавилова“, С.-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
(„ЛЭТИ“)  
ООО „ПЛАЗМАС“, С.-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный университет информационных  
технологий, механики и оптики („ИТМО“)  
E-mail: kamanin@ffm.ioffe.ru; nvkamanina@hotmail.com

Поступило в Редакцию 28 марта 2006 г.

В ИК-диапазоне спектра исследованы лазерно-индуцированные процессы, связанные с проявлением эффекта оптического ограничения излучения, в системах с фуллеренами и нанотрубками. В качестве сенсibilизированных матриц изучались органические материалы на основе полиимидов, 2-циклооктиламин-5-нитропиридина, полианилина, а также диспергированные жидкокристаллические структуры. Показано проявление эффекта оптического ограничения излучения на длинах волн 1047, 1080, 1315 и 2940 nm, и определено место исследованных систем среди других материалов, используемых для целей ограничения в ИК-диапазоне спектра. Изучен эффект ограничения в растворах с нанотрубками и жидкокристаллических ячейках с данными наноструктурами на длине волны 1080 nm, а также установлены уровни оптического ограничения в тонкопленочных полиимидных нанокompозитах с нанотрубками. Проведен микроскопический анализ полиимидов с нанотрубками и выявлена структура квазифотонного кристалла в исследованных материалах.

PACS: 79.20.Ds, 81.07.Bc

**Введение.** В течение последнего времени интенсивно исследуются лазерно-индуцированные процессы в сопряженных органических системах на основе фуллеренов [1–4] и нанотрубок [5,6]. Изучение оптических и нелинейных оптических свойств, определяемых возбуждением  $\pi$ -электронов, демонстрирует эффективное поглощение образованных комплексов с переносом заряда между донорной частью органической

матричной молекулы и фуллереном как акцептором электронов с энергией сродства к последнему, зачастую существенно превышающей данный параметр для внутримолекулярного органического акцептора. В случае сред с нанотрубками учитывается поглощение на свободных носителях и светоиндуцированное рассеяние. Как результат проявления и активации указанных процессов выявляются следующие закономерности:

Указанный комплекс обладает сечением поглощения с возбужденного состояния молекулы, существенно превышающим значение сечения поглощения с основного состояния [7–9]. В этих условиях в фуллеренсодержащих наноматериалах проявляется эффект ограничения излучения, в том числе и в ИК-диапазоне спектра.

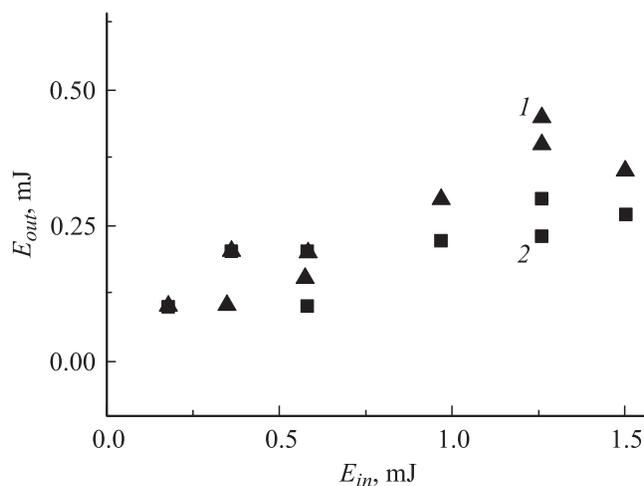
Сенсибилизация фуллеренами способствует проявлению батохромного спектрального сдвига в спектрах поглощения указанных структур, а также активирует отдельные полосы поглощения в ближнем и среднем ИК-диапазонах [4,10–12].

Формируется дополнительный градиент электрического поля при смене пути переноса заряда с внутримолекулярного донора не на внутримолекулярный акцептор, а на фуллерен. Как результат, в исследуемых наноматериалах возможно проявление высокочастотного эффекта Керра, регистрируются высокие значения нелинейной рефракции  $n_2$  и нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  [13,14].

В связи с изменением локальной и макрополяризации среды, а также проявлением в ней существенных структурных изменений, связанных с изменением параметра порядка, временные параметры жидкокристаллических систем на основе комплексов с переносом заряда органический донор-фуллерен существенно превосходят таковые для несенсибилизированных [15,16].

В связи с проявлением существенного изменения темновой и фотопроводимости сред с нанотрубками, достигающего изменения нескольких порядков данной величины [17], практически во все светоиндуцированные процессы вносят существенный вклад процесс поглощения излучения на свободных носителях и светоиндуцированное рассеяние.

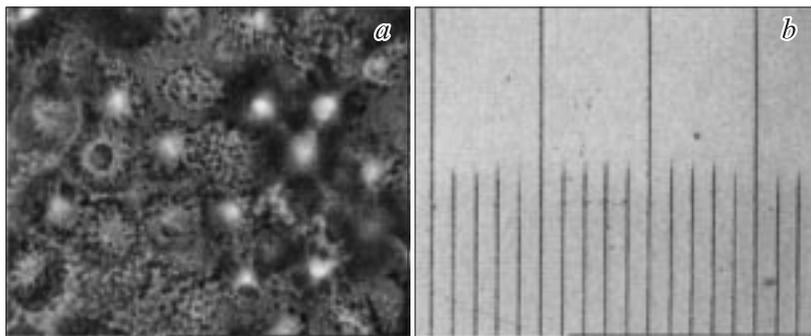
В настоящей работе, с акцентом на ближний ИК-диапазон спектра, рассматривается эффект оптического ограничения излучения в системах на основе полиимидов, 2-циклооктиламина-5-нитропиридина (COANP), полианилинов и диспергированных жидких кристаллов, а также растворов, тонкопленочных и жидкокристаллических структур с нанотрубками.



**Рис. 1.** Зависимости энергии выходного излучения от падающей энергии для систем на основе полиимидов, сенсibilизированных углеродными нанотрубками: 1 — в качестве матрицы использовался нефоточувствительный полиимид; 2 — в качестве матрицы использовался фоточувствительный полиимид. Диаметр пятна излучения составлял 1 mm. Длительность импульса 10 ns.

**Экспериментальные условия, результаты и обсуждение.** Использовались 3%-ные растворы фоточувствительных компонентов в тетрачлорэтаноле или бензоле. Растворы были сенсibilизированы фуллеренами  $C_{60}$  и/или  $C_{70}$ , а также нанотрубками. Концентрация фуллеренов варьировалась от 0.2 до 15 wt.%. Концентрация нанотрубок составляла диапазон 0.1–1.0 wt.%. Углеродные наночастицы предварительно обрабатывались газовой плазмой при частоте электромагнитного поля 0.44–40 MHz и при мощности электрического разряда 0.01–0.1 W/cm<sup>3</sup> в среде неорганического газа или смеси неорганических газов при давлении 0.1–1.13 Torr в течение 5–30 с. Исследовались пленки толщиной 5–10  $\mu\text{m}$  и жидкокристаллические ячейки толщиной 10–12  $\mu\text{m}$ . При исследовании растворов толщина кювет варьировалась от 10 до 30 mm.

Эксперименты по оптическому ограничению излучения были выполнены на длинах волн 1047, 1080, 1315 и 2940 nm. Экспериментальная схема была аналогична представленной в работах [18,19]. На рис. 1 приведена зависимость энергии выходного излучения на длине волны 1080 nm от падающей энергии для тонкопленочных полиимидных



**Рис. 2.** *a* — формирование квазифотонной структуры в системе полиимид–углеродные нанотрубки на поверхности стеклянной подложки; *b* — калибровочная мира с масштабом  $10\ \mu\text{m}$ .

систем с углеродными нанотрубками, причем кривая 1 соответствует использованию в качестве матрицы нефоточувствительного полиимида, а кривая 2 описывает результат ограничения излучения при использовании матрицы с внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием. Видно, что более сильное ослабление пучка во втором случае объясняется влиянием поглощения комплексов с переносом заряда в фоточувствительном полиимиде. Однако отметим, что определяющий вклад в нелинейное поглощение вносит именно введение нанотрубок, проведенные фотопроводниковые эксперименты подтверждают указанный факт. Действительно, нами установлено, что в исследованных системах с нанотрубками происходит изменение токовых параметров с  $10^{-13}\ \text{A}$  а в чистых матрицах до  $10^{-6}–10^{-3}\ \text{A}$  в матрицах, сенсibilизированных нанотрубками при напряжении смещения между контактами на пленке  $10\ \text{V}$ . Заметим, что усиленная генерация зарядов в углеродных нанотрубках предполагает включение такого механизма, как поглощения излучения на свободных носителях, а также перенос заряда между нанотрубкой и органической матрицей, что не противоречит данным рис. 1. Стоит сказать, что нам удалось создать квазифотонный кристалл на основе структуры полиимид–углеродные нанотрубки. Микрофотографии облучаемых структур, созданных на поверхности стеклянной подложки, а также масштаб приведены на рис. 2, *a, b*. Начатые микроскопические исследования нанокompозитов с углеродными нанотрубками на основе электрооптических мономерных

и полимерных систем будут нами продолжены и станут предметом дискуссии последующих публикаций. Итак, более чем 5–10-кратное ослабление лазерного излучения было продемонстрировано для тонкопленочных систем с нанотрубками в ИК-диапазоне спектра и более чем 100-кратное ослабление излучения наблюдалось в растворах с нанотрубками на длине волны 1080 нм. Данные по ИК-ограничению в растворах и жидкокристаллических матрицах с нанотрубками, полученные из настоящих экспериментов, и сравнительные результаты из публикаций других научных групп представлены в таблице. Проявления таких механизмов, как плазмонный резонанс, термический нагрев среды, светоиндуцированное комплексообразование, светоиндуцированное рассеяние, многофотонное поглощение, поглощение на свободных носителях и других, рассмотрены как основные причины эффекта ограничения в ближнем и среднем ИК-диапазоне. Заметим, что с учетом данных микроскопического анализа, а также анализируя ранее полученные результаты по светоиндуцированному изменению показателя преломления [13,14] в исследованных материалах, значение которого  $\Delta n_1 \sim 10^{-3}$  существенно превосходит термическую составляющую  $\Delta n_{term} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  необходимо учитывать процессы фоторефракции в качестве дополнительного механизма ограничения излучения ИК-диапазона спектра.

**Заключение.** С акцентом на ближний ИК-диапазон спектра исследованы лазерно-индуцированные процессы, связанные с проявлением эффекта оптического ограничения излучения, в тонкопленочных и объемных органических системах с фуллеренами и нанотрубками. С привлечением механизмов комплексообразования, поглощения на свободных носителях, светоиндуцированного рассеяния, светоиндуцированного изменения показателя преломления и других проведен сравнительный анализ данных по ограничению излучения ближнего ИК-диапазона спектра.

Таким образом, показано, что органические наноматериалы на основе фуллеренов и нанотрубок конкурентоспособны и могут заменить собой ряд объемных классических неорганических электрооптических структур, используемых традиционно для целей наноэлектроники, оптики и нелинейной оптики. Действительно, электронные технологии, используемые ранее для указанных целей, перестают отвечать современным запрашиваемым параметрам. Это обусловлено тем, что применение ранее широко используемых неорганических электрооптических кристаллов ограничено трудоемкостью их выращивания, сложностью

## Сравнительные данные по ограничению излучения в ИК-диапазоне спектра

Система	Начальное пропускание, %	Длина волны, nm	Длительность импульса, ns	Порог ограничения, $J \cdot cm^{-2}$	Порог разрушения, $J \cdot cm^{-2}$	Ссылка
Композиты с наночастицами серебра		3800–4200	250	0.005–0.025		[20]
2-( <i>n</i> -пролинол)-5-нитропиридин- $C_{60}$	65–70	2940	500 $\mu s$	0.9–1	$\geq 1.5$	[21]
Полиимид- $C_{70}$	$\sim 80$	1315	50	0.08–0.1	$\sim 2$	[12]
Жидкий кристалл–полианилин- $C_{60}$	60–70	1080	10	0.1–0.3	$> 0.5$	Наст. работа
Раствор нанотрубок в тетрахлорэтане*	60–70	1080	10	2.5	$> 5$	То же
Жидкий кристалл–нанотрубки	$\sim 60$	1080	10	0.03–0.5	$> 0.5$	» »
Zn–Pc– $C_{60}$	75–80	1064	ns			[22]
Суспензия углеродных частиц в воде и в $CS_2$	$\sim 80$	1064	10	0.12–0.7		[23]
Суспензия углеродных нанотрубок в воде и в хлороформе	$\geq 90$	1064	6	0.15–0.35		[24]
$C_{60}$ (раствор)	$\sim 85$	1064	35 ps	$\sim 3$		[25]
Полиимид- $C_{70}$	$\sim 79–85$	1047	8	0.6–0.7	$\sim 2.5–3$	[26]
Mg–Pc– $C_{60}$	70	1047	8	1.5	$> 3$	[27]
Жидкий кристалл+COANP+ $C_{70}$	65	805	70 fs		$> 0.5$	[28]
$C_{60}$ (раствор)	84	710–740	10	2		[29]

\* При исследовании ограничения в растворах с нанотрубками толщина кювет изменялась от 10 до 30 mm, степень ослабления увеличивалась при этом от 10 до 350 раз. Линейные размеры нанотрубок составляли 6–200 nm, диаметр варьировался от 2 до 20 nm.

технологической обработки, их механической хрупкостью, большими габаритами, большими величинами прикладываемых напряжений питания, дороговизной, неудобством использования объемных элементов в сложных оптоэлектронных и лазерных системах. Фуллеренсодержащие органические структуры и среды с нанотрубками лишены отмеченных выше недостатков. Скрупулезное изучение свойств данных органических наноматериалов нового поколения актуально и позволяет найти не только новые области их практического использования, но и создавать научный задел в знаниях, необходимых для обеспечения планомерности перспективных исследований.

Авторы благодарят Ю.М. Воронина и (ФГУП ГОИ им. С.И. Вавилова) и Н.М. Шмидт (ФТИ им. Иоффе) за помощь в проведении микроскопических и фотопроводниковых экспериментов соответственно.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 04-03-32249, ФЦП НТБ программы (проект „Лимитер“ 2003–2006 гг., рук. д.ф.-м.н. Н.В. Каманина), ведомственной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ на 2005 г., направление „Новые материалы и химические технологии, в том числе наноматериалы и нанотехнологии“ (проект № 75112, рук. проф. В.П. Афанасьев).

## Список литературы

- [1] Wang Y., Herron N., Casper J. // Mater. Sci. Eng. 1993. V. B19. P. 61–66.
- [2] Song Yinglin, Bao Xinxian, Li Feng, Yang Xuedong, Zhang Xueru, Wang Ruibo, Li Chunfei. // Proceed. SPIE. 1996. V. 2854. P. 230–235.
- [3] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [4] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., Vikhnin V., Vlasse M. // Molecular Materials. 2000. V. 13. P. 275–280.
- [5] Vivien L., Anglaret E., Riehl D., Bacou F., Journet C., Goze C., Andrieux M., Brunet M., Lafonta F., Bernier P., Hache F. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 307. P. 317–319.
- [6] Vivien L., Riehl D., Hache F., Anglaret E. // J. Nonlinear Optical Physics & Materials. 2000. V. 9. N 3. P. 297–307.
- [7] Dou K., Du J.Y., Knobbe E.T. // J. Luminescence. 1999. V. 83–84. P. 241–246.
- [8] Каманина Н.В., Плеханов А.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 3. С. 443–452.
- [9] Каманина Н.В., Шека Е.Ф. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 4. С. 659–673.
- [10] Ouyang M., Wang K.Z., Zhang H.X., Xue Z.Q., Huang C.H., Qiang D. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 2441–2443.

- [11] *Kost A., Tutt L., Klein M.B., Dougherty T.K., Elias W.E.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. P. 334–336.
- [12] *Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kognovitskii S.O., Zhevnikov A.P.* // Opt. Commun. 2001. V. 194. P. 367–372.
- [13] *Каманина Н.В.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 6. С. 959–963.
- [14] *Kamanina N.V.* // Synthetic Metals. 2003. V. 139. P. 547–550.
- [15] *Kamanina N.V., Mikhailova M.M., Denisjuk A.I., Sapurina I.Yu.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 426. P. 129–135.
- [16] *Каманина Н.В.* // УФН. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
- [17] *Zakhidov Anvar A., Khayrullin Ilyas I., Baughman Ray H., Iqbal Zafar, Yoshino Katsumi, Kawagishi Yoshiaki, Tatsuhara Satoshi.* // Nanostructured Materials. 1999. V. 12. Nos. 5–8. P. 1089–1095.
- [18] *Белюсов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А.* // Опт. журнал. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [19] *Kamanina N.V.* // Opt. Commun. 1999. V. 162. P. 228–232.
- [20] *Bagrov I.V., Zhevnikov A.P., Mikheeva O.P., Sidorov A.I., Sudarikov V.V.* // Techn. Phys. Lett. 2002. V. 28. P. 552–553.
- [21] *Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A.* // Optics Communications. 2003. V. 225. P. 337–340.
- [22] *Ruani G., Biscarini M., Cavallini M., Fontnini C., Murgia M., Taliani C.* // Abstract 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. Optical Power Limiting. Venice (Italy), 2000. P. 69.
- [23] *Riehl D., Fougeanet F.* // Nonlin. Opt. 1999. V. 21. P. 391–398 .
- [24] *Vivien L., Riehl D., Lancon P., Hache F., Anglaret E.* // Nonlin. Opt. 2001. V. 27. P. 395–403.
- [25] *Ganeev R.A., Kamanina N.V., Kulagin I.A., Rysnyansky A.I., Tugushev R.I., Usmanov T.* // Quantum Electronics. 2002. V. 32. P. 781–788.
- [26] *Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A.* // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. P. 672–675.
- [27] *Kamanina N.V., Denisjuk I.Yu.* // Optics and Spectroscopy. 2004. V. 96. P. 77–80.
- [28] *Kamanina N.V., Putilin S.E., Stasel'ko D.I.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. P. 129–133.
- [29] *Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 46–48.