

02;07;12

Эффект обратного насыщения поглощения в ароматических полиимидах, сенсibilизированных фуллеренами и красителями

© Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт
им. С.И. Вавилова", С.-Петербург

Поступило в Редакцию 21 июля 1998 г.

В окончательной редакции 2 марта 1999 г.

В условиях проявления эффекта обратного насыщения поглощения проведено исследование оптического ограничения в фоточувствительной полиимидной системе, сенсibilизированной фуллеренами и красителем. Определены начальный уровень реализации эффекта и перспективы применения подобных сред в качестве ограничителей мощности лазерного излучения в диапазоне 50–1000 мДж/см².

Оптические, фотоэлектрические, электромагнитные свойства ароматических полиимидов, обусловленные возбуждением π -электронных систем этих полимеров [1–3], вызывают постоянный интерес и ведут к развитию целого ряда направлений, связанных с использованием органических полимеров в лазерной физике, микроэлектронике и других системах преобразования информации [4,5].

В настоящее время важным аспектом исследования свойств полимерных систем является изучение эффекта обратного насыщения поглощения при введении в матричную среду фуллеренов. Такие исследования позволяют не только изучить и оценить величину оптической нелинейности [6], но и определить перспективность использования фуллеренсодержащих сред в качестве элементов удвоения, утроения лазерного излучения [7], а также устройств оптического ограничения лазерного излучения [7,8].

В публикации [9] были изучены механизмы оптического ограничения в полиметилметакрилате при введении молекул C₆₀, определен порог

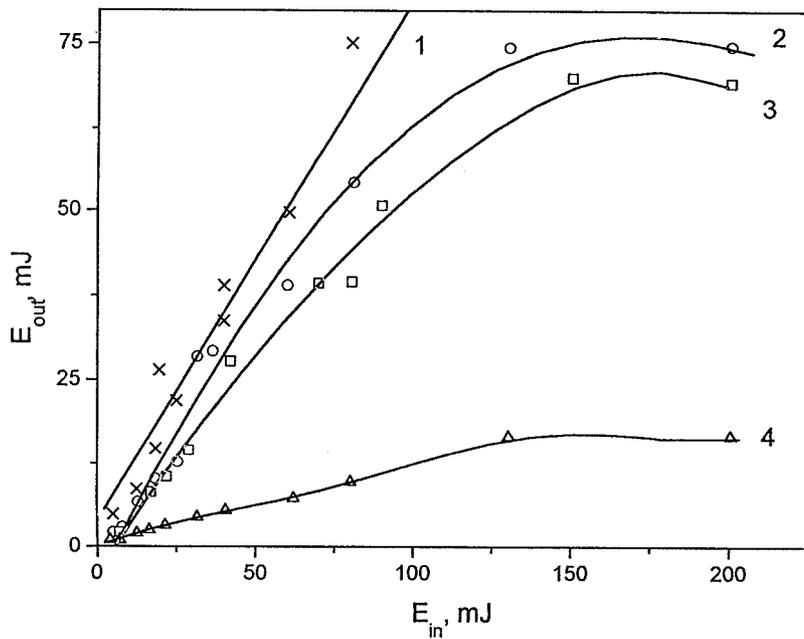
эффекта и проведено сравнение с данными для раствора толуола с фуллеренами. Авторы [10] исследовали эффективность введения фуллеренов в полисиланы, а [11] — в поливинилкарбазол. Первые исследования по изменению спектра оптического поглощения и проявлению оптического ограничения лазерного излучения на длине волны $\lambda = 532 \text{ nm}$ для системы полиимид–фуллерен были сделаны в работе [12].

Целью данного исследования является сравнительное изучение эффекта обратного насыщения поглощения в структурах полиимид–фуллерен и полиимид–фуллерен–краситель.

Ароматические полиимиды, использованные в данной работе в качестве матричной среды, имели общую формулу, описанную в [13]. Растворителем служил 1,1,2,2-тетрахлорэтан [3], позволяющий эффективно растворять фуллерены (растворимость C_{60} в нем $\sim 5.3 \text{ mg/ml}$ [14]). 6.5% состав полиимидов в тетрачлорэтано с добавкой 0.15–2% wt. фуллереновой смеси методом центрифугирования наносился на стеклянные подложки с предварительно напыленными проводящими слоями. Добавка фуллеренов осуществлялась в виде экстракта фуллерена с составом 87% C_{60} и 13% C_{70} . Толщина образцов составляла $\sim 1 \mu\text{m}$. Для сравнения был приготовлен образец полиимида с 0.5% добавкой фуллерена и 0.15% — красителя (малахитовый зеленый).

Исследование оптического ограничения лазерного излучения через фуллеренсодержащую среду проводилось на экспериментальной установке, однопроходная схема которой аналогична описанной в [15]. В качестве источника излучения использовался импульсный неодимовый лазер на алюмоиттриевом гранате. Пассивная модуляция мод осуществлялась с помощью кристалла LiF. Преобразование во вторую гармонику проводилось кристаллом CDA. Длина волны выходного излучения была 532 nm. Регистрировалось излучение, падающее на образец и прошедшее через него. Для варьирования энергии излучения использовались калиброванные светофильтры. Регистрация входного и выходного сигналов осуществлялась непосредственно измерителями энергии лазерного излучения.

Основные результаты экспериментов представлены на рисунке. Здесь приведены зависимости энергий излучения на выходе образцов (E_{out}) от значений энергии на входе (E_{in}); показано проявление эффекта обратного насыщения поглощения для структур полиимида с 0.5% (кривая 2) и 2% фуллерена (кривая 3), а также для образца с



Зависимость величины энергии излучения на выходе образцов от величины энергии излучения на входе: 1 — матричный полиимид; 2 — структура полиимид-фуллерен (0.5% wt. экстракта фуллерена); 3 — структура полиимид-фуллерен (2% wt. экстракта фуллерена); 4 — структура полиимид-фуллерен-краситель (0.5% wt. экстракта фуллерена и 0.15% wt. красителя).

0.5% фуллерена и 0.15%, красителя малахитового зеленого (кривая 4). Данные для матричного полиимида без сенсбилизаторов представлены зависимостью 1.

Видно, что участок нелинейного процесса пропускания начинается при E_{in} в диапазоне 5–25 мДж для разных образцов. При диаметре пятна излучения второй гармоники ~ 3 мм это соответствует уровню оптического ограничения порядка 0.07–0.35 Дж/см². Введение наряду с фуллереном красителя приводит к ослаблению лазерного излучения в ~ 15 раз при максимальном уровне засветки 200 мДж. Стоит сказать, что эффект оптического ограничения зависит от концентрации

вводимой примеси. Более детально этот процесс для полиимидных систем рассмотрен в [12] и в данной работе акцентироваться не будет. Обратим внимание на тот факт, что одновременное введение фуллеренов и красителя сдвигает начальный участок нелинейного процесса вправо, к большим уровням засветки, приводя, однако, к существенно большему коэффициенту ослабления.

Физический механизм, определяющий эффект обратного насыщения поглощения (reverse saturable absorption), а следовательно, и принцип оптического ограничителя на основе сред с фуллеренами связан с тем обстоятельством, что при поглощении молекулой C_{60} или C_{70} кванта света с $\lambda = 532 \text{ nm}$ образуется молекула в триплетном состоянии, которая характеризуется сечением поглощения данного кванта, в несколько раз превышающим сечение поглощения для невозбужденной молекулы [8]. Поглощение должно увеличиваться с ростом интенсивности падающего света из-за увеличения заселенности возбужденных состояний [7,8]. Заметим, что на рисунке мы регистрируем увеличение поглощения фуллеренсодержащих структур для всех образцов. Далее наступает насыщение и ограничение пропускания света через среду. Кинетика заселения и разрушения уровней, участвующих в оптическом ограничении излучения, удовлетворительно описывается шестиуровневой схемой и подробно проанализирована в работах [6,7].

В нашем исследовании отличие в поведении кривой 4 (см. рисунок) по сравнению с кривыми 2 и 3 состоит, по-видимому, в том, что дополнительное введение красителя может привести к влиянию синглетной схемы переходов, характерной для полиимида с широким набором красителей (малахитовый зеленый, оксазин-1 и др.) [3]. Времена переходов и времена релаксации энергетических уровней, реализующих синглетный и триплетный механизмы, различны, однако оценить доминирующий характер каждого из них в нашем исследовании не представляется возможным, поскольку это потребует приготовления образцов с более дискретным разбиением по концентрации и выбора более широкого диапазона интенсивностей засветки. Это является предметом дальнейших исследований в отмеченном направлении. Здесь же подчеркнем, что одновременное введение красителя с фуллереном приводит к существенному увеличению числа поглощающих центров (увеличению поглощения) и последующему насыщению, приводящему к более сильному ослаблению лазерного излучения, что четко регистрируется кривой 4 (см. рисунок).

Результаты проведенных исследований определяют перспективность использования фуллеренсодержащих полиимидов, а также аналогичных систем с красителем в качестве лазерных ограничителей мощности излучения в диапазоне 50–1000 мДж/см².

Авторы выражают благодарность В.И. Берендяеву за предоставление сухого полиимида, а также М.А. Ходорковскому за предоставление фуллеренов.

Работа выполнена при частичной поддержке Подпрограммы "Опто-электронные и лазерные технологии" (одно из направлений Президентской программы "Национальная технологическая база").

Список литературы

- [1] *Ree M., Nunes T.L., Chen K.-J.R.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 453–465.
- [2] *Myl'nikov V.S.* // Advances in Polymer Science. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994. V. 115. P. 3–88.
- [3] *Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В.* // Высокомогл. соед. Сер. А. Т. 39. № 4. С. 720–726.
- [4] *Каманина Н.В., Василенко Н.А.* // Opt. Quant. Electron. 1997. V. 29. P. 1–9.
- [5] *Черкасов Ю.А., Александрова Е.Л.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1998. № 2. С. 87–112.
- [6] *Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. 4537–4554.
- [7] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинцев А.Г., Мак А.А.* // Оптик. журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [8] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. N 9. С. 977–1009.
- [9] *Kost A., Tutt L., Klein M.B., Dougherty T.K., Elias W.E.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. N 5. P. 334–336.
- [10] *Hosoda K., Tada K., Ishikawa M., Yoshino K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Part 2. V. 36. N 3B. P. L372–L375.
- [11] *Wang Y., Herron N., Casper J.* // Mater. Sci. Eng. B. 1993. V. 19. N 1/2. P. 61–66.
- [12] *Каманина Н.В., Капорский Л.Н., Котов Б.В.* // Оптик. журн. 1998. Т. 65. № 3. С. 85–87.
- [13] *Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В., Василенко Н.А., Ламская Е.В., Берендяев В.И.* // Высокомогл. соед. Сер. А. 1988. Т. XXX. № 6. С. 1211–1217.

- [14] *Beck M.T., Mandi G.* // *Fullerene Sci. Technol.* 1997. V. 5. N 2. P. 291–310.
- [15] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Будтов В.П., Волынкин В.М., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Жевлаков А.П., Калинин А.Г., Пономарев А.Н., Тульский С.А., Ютанова Е.Ю.* // *Оптич. журн.* 1997. Т. 64. № 9. С. 82–84.