

07;12

Эффект оптического ограничения в тонких пленках С₇₀-полиимид. Влияние фуллеренов на пропускание фуллереносодержащих пленок азидов

© Н.В. Каманина, Е.Л. Александрова, Л.Н. Капорский

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

Поступило в Редакцию 21 декабря 1999 г.

Представлено исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в видимом диапазоне спектра для перспективной фоточувствительной среды на основе тонких пленок С₇₀-полиимид. Показано влияние фуллеренов на пропускание лазерного излучения фуллереносодержащей системой на основе азидов.

Интенсивное изучение высокомолекулярных сред, полиимидов, началось сразу после того, как в работе [1] было обосновано их применение в качестве фотопроводниковых материалов для электрофотографического репродуцирования. Однако проблема плохой растворимости полиимидов в большинстве органических растворителей сдерживала их практическое использование в оптике. Авторам [2,3] удалось создать новый класс ароматических растворимых полиимидов, обладающих высокой собственной фоточувствительностью в сине-фиолетовой и близкой УФ областях спектра. Данный класс полиимидов нашел широкое применение в системах реверсивной записи оптической информации [4], коррекции фазовых aberrаций [5], других устройствах когерентно-оптических систем реального масштаба времени [6,7].

Уникальные оптические, фотоэлектрические свойства растворимых ароматических полиимидов определяются возможностью возбуждения π -электронных систем данных полимеров. Регулирование электронных свойств путем направленного изменения структуры цепей макромолекул полиимидов и электронного донорно-акцепторного взаимодействия в них во многом содействуют перспективности их применения.

Одно из важных направлений современного изучения оптических свойств высокомолекулярных соединений, в том числе полиимидов, определяется актуальностью их использования в качестве матриц для введения фуллеренов с целью создания эффективных оптических ограничителей мощности лазерного излучения [8,9]. В работах [10,11] было отмечено существование батохромного сдвига в спектрах поглощения фуллереносодержащего полиимида, представлена зависимость уровня оптического ограничения от концентрации фуллереновой смеси (87 wt.% C₆₀ и 13 wt.% C₇₀). Для той же системы в работе [12] рассчитано сечение поглощения комплекса с переносом заряда между трифениламинным, донорным, фрагментом молекулы полиимида и фуллереном, выступающим в качестве акцептора электронов, продемонстрировано существование пика поглощения на $\lambda = 1405$ nm, обусловленного вероятным процессом межмолекулярного комплексообразования в фуллереносодержащем полиимиде. Заметим, что наличие спектральных особенностей в длинноволновом диапазоне спектра существенно расширяет область использования фуллереносодержащих полиимидов как нелинейно-оптических ограничителей и в ближней ИК-области спектра. Объяснение особенностей эффекта обратного насыщения поглощения, а следовательно, и процесса ограничения лазерного излучения в системе фуллерен–краситель–полиимид в рамках модели Forster'a было дано в работе [13].

В данной работе проведено исследование эффекта оптического ограничения в тонких пленках C₇₀-полиимид. Представлены сравнительные эксперименты по изучению пропускания фуллереносодержащих пленок азидов, показано влияние величины сродства к электрону акцепторного фрагмента на светочувствительность и квантовый выход фотогенерации носителей заряда фуллереносодержащих пленок азидов.

Пленки полиимидов (толщиной 1.5–2 μ m) были приготовлены на основе 3 и 6.5%-го растворов фоточувствительного полиимида 6Б в 1,1, 2,2-тетрахлорэтане. Методом центрифугирования состав наносился на стеклянные подложки с предварительно нанесенными проводящими покрытиями, что давало возможность определять проводимость и светочувствительность структур. Поскольку выбранный растворитель обладает высоким показателем растворимости и для фуллеренов [14], это способствовало созданию однородных систем с изменением пропускания He–Ne-лазера в пятне 300 μ m на уровне 5% по всей апертуре пленки диаметром 35 mm. Высокая однородность исследуемых струк-

тур была подвержена также исследованиями пленок на электронном микроскопе Cam Scan SU-90FE с разрешением 20 Å [15]. Концентрация фуллерена C_{70} варьировалась в диапазоне 0.2–0.5 wt.%. При синтезе тонких пленок на основе азидов концентрация вводимого фуллерена C_{60} составляла 0.5 wt.%. Пластификатором был выбран нефоточувствительный полиимид 81 А, обладающий прозрачностью в видимом диапазоне спектра, хорошей пленкообразующей способностью и адгезией к стеклянной подложке. Содержание азидов по отношению к содержанию пластификатора находилось в соотношении 5:1.

В качестве источника излучения использовалась вторая гармоника импульсного неодимового лазера с длиной волны $\lambda = 532$ nm и длительностью импульса ~ 15 ns. Размер пятна на образце составлял 3–3.5 mm. Для варьирования мощности лазерного луча использовались калиброванные светофильтры. Однопроходовая схема эксперимента аналогична описанной в [13]. Эксперименты по измерению светочувствительности были сделаны по электрофотографической методике, представленной в [16], средняя плотность потока фотонов составляла 10^{13} cm⁻² · s⁻¹ в области спектра 400–900 nm.

На рис. 1 приведена зависимость выходной энергии (E_{out}) от величины падающего излучения (E_{in}) для четырех исследованных образцов полиимидов. Зависимость I соответствует пропусканию пленки 3%-го полиимиды без вводимой фуллереновой добавки. Кривые 2 и 3 определяют нелинейное пропускание структур на основе 3%-го полиимиды с 0.2 и 0.5 wt.% фуллерена C_{70} соответственно. Кривая 4 соответствует изменению пропускания выходного пучка при использовании 6.5%-го полиимиды с 0.5 wt.% C_{70} . Как видно из графика, для всех фуллеренсодержащих образцов регистрируется наличие оптического ограничения лазерного излучения, что определяется проявлением эффекта обратного насыщения поглощения в указанной системе при данных уровнях мощности пучка и в данном спектральном диапазоне. В общем случае эффект определяется созданием возбужденных состояний молекул фуллерена с сечением поглощения, превышающим сечение поглощения основного состояния молекулы [17–19]. Поскольку в нашем эксперименте длительность импульса излучения ~ 15 ns больше времени перехода фуллерена из синглета в триплет (1.2 ns [19]), последнее обстоятельство определяет проявление эффекта по схеме $T_n \rightarrow T_1$. Причем, как было рассчитано ранее [12], сечение поглощения возбужденного межмолекулярного комплекса в фуллеренсодержащем полиимиде, а именно фуллерентрифенил-

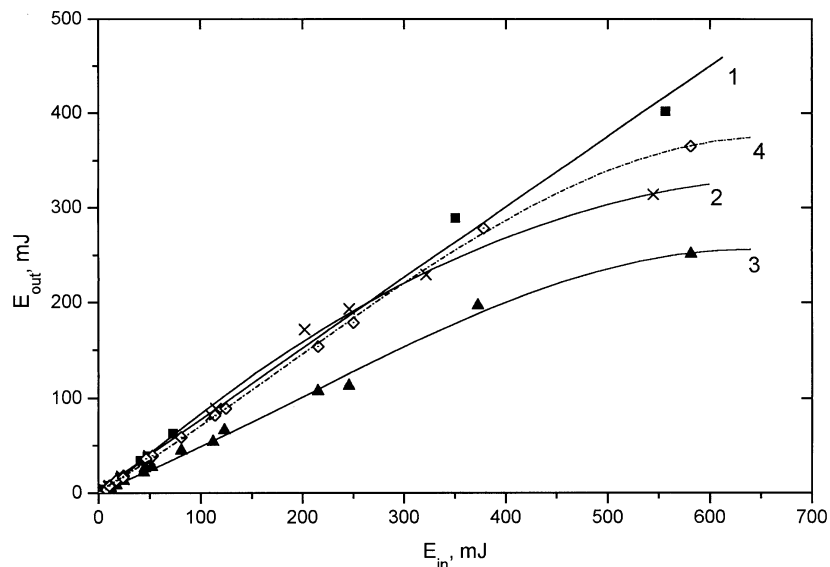


Рис. 1. Зависимость энергии излучения на выходе образцов (E_{out}) от величины энергии излучения на входе (E_{in}) для исследованных полиимидов.

аминовый фрагмент полиимида, в 300 раз больше сечения поглощения внутримолекулярного комплекса с переносом заряда между донорным и акцепторным фрагментами матричной молекулы полиимида. Данный факт, естественно, определяет особенности оптического ограничения в фуллереносодержащих полиимидных структурах. Заметим, что в случае изучаемой в настоящей работе системы при сенсбилизации полиимида фуллереном C_{70} начало нелинейного участка пропускания смещается от 150 мДж (сенсбилизация смесью фуллеренов C_{60} и C_{70} [10,11]) к 350–400 мДж для того же процентного содержания фуллерена 0.5 wt.%. Ослабление излучения также более эффективно при использовании фуллерена C_{70} . Стоит сказать, что спектр поглощения полиимида с фуллереном C_{70} смещен в сторону длинных волн на 25–30 нм по сравнению со спектром поглощения полиимида, сенсбилизированного фуллереновой смесью C_{60} и C_{70} . Это создает более благоприятные условия для перекрытия спектра поглощения системы C_{70} -полиимид

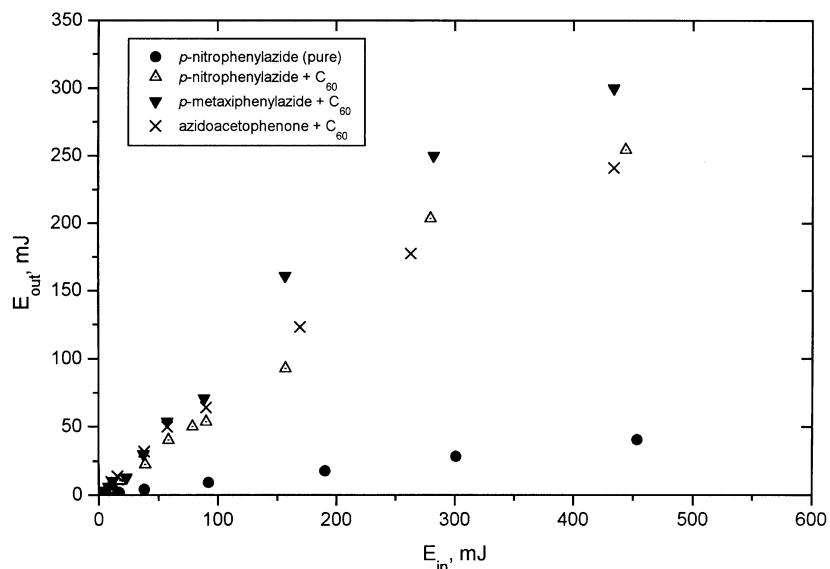


Рис. 2. Зависимость энергии излучения на выходе образцов (E_{out}) от величины энергии излучения на входе (E_{in}) для исследованных пленок азидов.

со спектром люминесценции полиимидной матрицы на длине волны излучения 532 nm, а значит, ведет к более эффективной передаче возбуждения в этом случае. Более того, низкий потенциал ионизации трифениламинового фрагмента полиимида и его конформационное превращение при возбуждении из нейтральной тетраэдральной в ионизованную планарную форму создает возможность найти параллельное расположение плоскостей, более эффективное при перекрытии электронных оболочек с молекулой C_{70} (в форме регби-мяча), чем C_{60} (практически сферическая форма футбольного мяча). Определенный из зависимости 3 уровень оптического ограничения лазерного излучения составил $\sim 4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ при падающей энергии $E_{in} \sim 500 \text{ mJ}$, что указывает на возможность применения фуллеренсодержащих полиимидов как эффективных нелинейно-оптических ограничителей лазерного излучения при достаточно высоких уровнях плотности мощности входящего пучка.

Акцепторный фрагмент	Группа —OCH ₃	Группа —NO ₂	Группа O —C—CH ₃	Фуллерен C ₆₀
Энергия сродства к электрону,* eV	−0.17	0.54	0.64	2.65
Светочувствительность, см ² · J ^{−1}	3 · 10 ^{−3}	1.2 · 10 ^{−3}	~ 10 ^{−4}	
Квантовый выход фотогенерации	0.07	0.02	< 10 ^{−4}	

* Представленные в таблице значения энергии сродства к электрону для акцепторных фрагментов взяты из публикации [20], для фуллерена — [18].

На рис. 2 представлена зависимость выходного излучения (E_{out}) от величины падающего излучения (E_{in}) для образцов фуллеренсодержащих пленок азидов с различной величиной энергии сродства к электрону внутримолекулярного акцепторного фрагмента. В таблице даны соответствующие значения энергии сродства к электрону акцепторных фрагментов выбранных азидных соединений. Заметим, что без введения фуллеренов пленки на основе азидов пропускают лазерное излучение на уровне 5%. При введении фуллерена C₆₀ пропускание всех исследуемых в данной работе образцов увеличилось до 50–60%. Просветление пленок, по-видимому, связано как с возбуждением отдельных фуллереновых молекул, так и комплексов с переносом заряда между донорным азидным фрагментом и фуллереном, обладающим высокой акцепторной способностью с энергией сродства к электрону, превышающей таковую для акцепторного фрагмента выбранных азидов.

Как видно из графика (рис. 2) с учетом данных таблицы, пропускание, светочувствительность и квантовый выход фотогенерации носителей заряда фуллеренсодержащих пленок азидов увеличиваются с уменьшением энергии сродства к электрону матричных акцепторных фрагментов молекулы азиды, что, очевидно, свидетельствует о том, что фуллерены, как более эффективные акцепторы электронов, замещают при межмолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии внутримолекулярные акцепторные фрагменты азидов.

В заключение в настоящем исследовании изучено проявление оптического ограничения в тонких пленках C_{70} -полиимид. Определен уровень оптического ограничения, дано качественное объяснение отличия эффекта в системе C_{70} -полиимид по сравнению со структурой C_{60} -полиимид. Представлены сравнительные эксперименты по изучению пропускания фуллеренсодержащих пленок азидов, показано влияние величины сродства к электрону матричного акцепторного фрагмента на эффективность использования фуллеренов, светочувствительность и квантовый выход фуллеренсодержащих пленок азидов.

Список литературы

- [1] Патент № 3554744, США, 1971.
- [2] Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Ванников А.В., Василенко Н.А., Ламская Е.В., Берендяев В.И. // Высокомолекул. соед. 1988. Т. (А) XXX. № 6. С. 1211–1217.
- [3] Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720–726.
- [4] Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990. 240 с.
- [5] Каманина Н.В., Соме Л.Н., Тарасов А.А. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 3. С. 691–693.
- [6] Katanina N.V., Vasilenko N.A. // Electron. Lett. 1995. V. 31. P. 394–395.
- [7] Katanina N.V., Vasilenko N.A. // Optical and Quantum Electronics. 1997. V. 29. N 1. P. 1–9.
- [8] Kost A., Tutt L., Klein M.B., Dougherty T.K., Elias W.E. // Opt. Lett. 1993. V. 18. N 5. P. 334–336.
- [9] Boggess T.F., Allan G.R., Rychnovsky S.J., Laberge D.R., Venzke C.H., Smirl A.L., Tutt L.W., Kost A.R., Mc Cahon S.W., Klein M.B. // Opt. Eng. 1993. V. 32. N 5. P. 1063–1067.
- [10] Каманина Н.В., Капорский Л.Н., Котов Б.В. // Оптический журнал. 1998. Т. 65. № 3. С. 85–87.
- [11] Katanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V. // Optics Commun. 1998. V. 152. N 4–6. P. 280–282.
- [12] Cherkasov Y.A., Katanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V. // Proceed of SPIE. 1998. V. 3471. P. 254–260.
- [13] Katanina N.V. // Optics Commun. 1999. V. 162. N 4–6. P. 228–232.
- [14] Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.

- [15] *Kamanina N.V., Kozhevnikov N.M., Kognovitsky S.O., Vasilenko N.A.* // Принято к представлению в качестве Oral presentation paper on Photonics West. "Optoelectronics Materials and Devices" Conference. 22–28 January 2000. San Jose, California. USA.
- [16] *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И.* Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
- [17] *Tutt L.W., Kost A.* // Nature. 1992. V. 356. N 19. P. 225–226.
- [18] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [19] *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинцев А.Г., Мак А.А.* // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [20] *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.