

07

## **Светоиндуцированное изменение показателя преломления в наноструктурированных полиимидных системах с шунгитами**

© Н.В. Каманина, С.В. Серов, Н.А. Шурпо, Н.Н. Рожкова

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный технический университет „ЛЭТИ“  
Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики  
Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск  
E-mail: nvkamanina@mail.ru

*Поступило в Редакцию 24 мая 2011 г.*

Впервые исследуется светоиндуцированное изменение показателя преломления в сопряженной полиимидной системе, сенсibilизированной шунгитовым наноуглеродом. Дается сравнение с ранее проведенными исследованиями фоторефрактивных параметров полиимидной матрицы с фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками. С использованием методов динамической голографии определен коэффициент нелинейной рефракции и установлено место изучаемых материалов среди других нелинейных оптических систем.

В современной области развития новых материалов, определяемых по критическому направлению РФ, как „Наноматериалы и нанотехнологии“, существует проблема замены объемных неорганических электрооптических матриц тонкопленочными органическими структурами. Это обусловлено тем, что, как правило, неорганические структуры требуют применения высоких управляющих полей, они гигроскопичны, крупногабаритны, что затрудняет их применение в схемах телекоммуникаций, лазерной и биомедицинской техники. Тонкопленочные органические материалы, сенсibilизированные нанообъектами, лишены отмеченных выше недостатков.

Определенную нишу в исследованиях перспективных фоторефрактивных материалов для оптики, нелинейной оптики, полупроводниковой

техники, медицины, биотехнологий и других занимают теоретические и экспериментальные исследования оптических и нелинейных оптических свойств [1–3] наноструктурированных полимерных, мономерных, жидкокристаллических систем, в том числе голографическими методами [4–7]. Продемонстрирована эффективная запись голографических решеток в поливинилкарбазоле, полиметилметакрилате, полиимиде, сенсibilизированных фуллеренами и нанотрубками. Установлены: увеличение дифракционной эффективности в наноструктурированных матрицах по сравнению с чистыми; влияние концентрации нанообъектов и интенсивности записывающих пучков на дифракционную эффективность. Выявлено существенное увеличение фоторефрактивного отклика за счет переноса заряда при комплексообразовании [1–7].

В данной работе с применением методов динамической голографии впервые изучено светоиндуцированное изменение показателя преломления и определен коэффициент нелинейной рефракции в модельной полиимидной матрице, сенсibilизированной шунгитовым наноуглеродом.

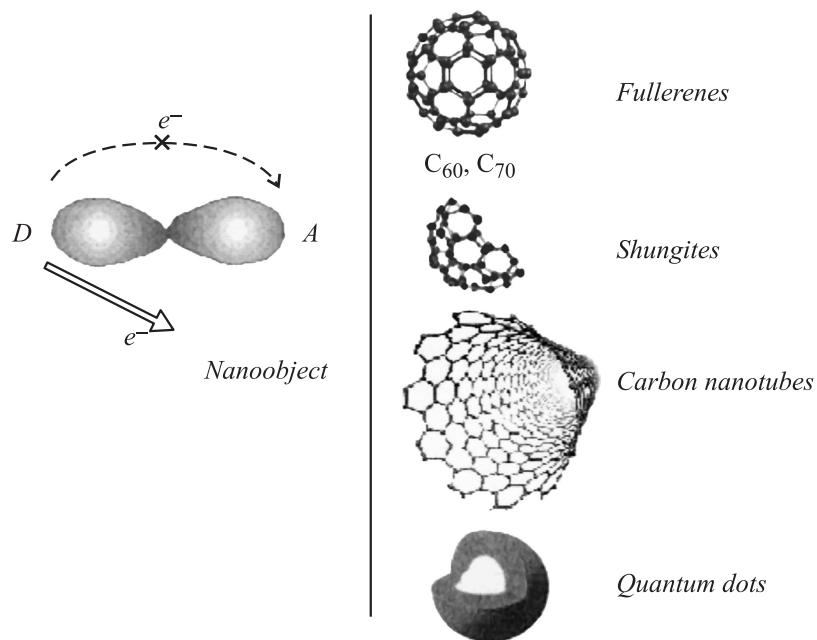
Эксперименты проводились в условиях дифракции Рамана–Ната с наносекундной длительностью лазерного импульса на длине волны 532 nm аналогично схеме, описанной в [8], на пространственных частотах 100 и 150 nm<sup>-1</sup>. Плотность энергии записи тонких дифракционных решеток варьировалась в диапазоне 0.1–0.7 J/cm<sup>2</sup>. В качестве матричной системы использовался фоточувствительный полиимид с внутримолекулярным переносом заряда, где донором являлся трифениламинный фрагмент, а акцептором — диимидный фрагмент. Отличительной особенностью наноуглерода шунгитов (шунгиты — высокоуглеродистые породы Карелии) являются глобулярные или, в общем случае, эллипсоидные образования размером менее 6 nm в аморфной углеродной матрице. Наноразмерные глобулы представляют собой многослойные структуры с расстоянием  $\sim 0.35$  nm между искривленными графитоподобными плоскостями. Они рассматривались как агрегированные гигантские фуллерены или многослойные фуллерены. Концентрация вводимой добавки шунгитового наноуглерода (по отношению к матрице) была 0.1–0.2 wt.%. Методом центрифугирования синтезировались тонкие пленки толщиной 1–3  $\mu$ m.

В таблице приведены основные результаты работы в сравнении с предыдущими исследованиями [9–12]. Светоиндуцированное изменение

Светоиндуцированное изменение показателя преломления в наноструктурированном полиимиде

Structure studied	Концентрация нано-объекта, wt.%	Длина волны, nm	Плотность энергии, $J \cdot cm^{-2}$	Пространственная частота, $mm^{-1}$	Длительность лазерного импульса, ns	Лазерно-индуцированное изменение показателя преломления, $\Delta n$	Ссылка
Чистый полиимид	0	532	0.6	90	20	$10^{-4} - 10^{-5}$	[9]
Полиимид+краситель малахитовый зеленый	0.2	532	0.5–0.6	90–100	10–20	$2.87 \cdot 10^{-4}$	[10]
Полиимид+квантовые точки на основе CdSe(ZnS)	0.003	532	0.2–0.3	90–100		$2.0 \cdot 10^{-3}$	[11]
Полиимид+шунгит	0.1	532	0.063–0.1	150	10	оклик не получен	наст.
Полиимид+шунгит	0.2	532	0.063–0.1	150	10	$5.3 \cdot 10^{-3}$	наст.
Полиимид+C <sub>60</sub>	0.2	532	0.5–0.6	90	10–20	$4.2 \cdot 10^{-3}$	[9]
Полиимид+C <sub>70</sub>	0.2	532	0.6	90	10–20	$4.68 \cdot 10^{-3}$	[9]
Полиимид+нанотрубки	0.1	532	0.5–0.8	90	10–20	$5.7 \cdot 10^{-3}$	[9]
Полиимид+нанотрубки	0.05	532	0.3	150	10	$4.5 \cdot 10^{-3}$	[12]
Полиимид+нанотрубки	0.07	532	0.3	150	10	$5.0 \cdot 10^{-3}$	[12]
Полиимид+нанотрубки	0.1	532	0.3	150	10	$5.5 \cdot 10^{-3}$	[12]

Письма в ЖТФ, 2011, том 37, вып. 20



Схематическое представление пути переноса заряда в сенсibilизированной сопряженной органической молекуле с изначально существующим внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием.

показателя преломления в полиимиде при сенсibilизации его нанобъектами (в том числе шунгитовым нанокуглеродом) было определено из экспериментальных данных по изменению дифракционной эффективности от плотности энергии записи с использованием соотношения [13]:

$$\eta = I_1/I_0 = (\pi\Delta n_i d/2\lambda)^2, \quad (1)$$

где  $\eta$  — величина дифракционной эффективности,  $\Delta n_i$  — наведенное изменение показателя преломления,  $d$  — толщина пленки,  $\lambda$  — длина волны излучения лазера,  $I_1$  — интенсивности в первом порядке дифракции,  $I_0$  — падающее излучение.

Как видно, в наноструктурированной полиимидной пленке наведенное лазерным излучением значение изменения показателя прелом-

ления  $\Delta n_i$  существенно. Вполне вероятно корреляция между фоторефрактивным откликом и разницей в сродстве к электрону вносимого нанообъекта и сродством к электрону внутримолекулярного акцептора. Более того, наличие собственного дипольного момента вносимого нанообъекта также оказывает влияние на величину фоторефрактивного отклика. Например, сродство к электрону диимидного фрагмента (внутримолекулярный акцептор полиимидов) близко к величинам 1.1–1.4 eV, сродство к электрону у шунгитового нанокремнезема  $\sim 2$  eV, для фуллерена эта величина составляет  $\sim 2.65$  eV, а для квантовых точек на основе CdSe(ZnS) — более 4 eV. Таким образом, при большем сродстве к электрону межмолекулярного акцептора, даже при меньшей его концентрации, существенно изменяется путь переноса заряда, растет дипольный момент и локальная поляризуемость единицы объема среды. Кроме того, в отличие от фуллерена, основной структурный элемент шунгитового нанокремнезема обладает собственным дипольным моментом на уровне  $\sim 6.9$  D [14,15], что, по-видимому, оказывает влияние на формирование пути переноса заряда. Возможная схема такого межмолекулярного переноса заряда с доминированием межмолекулярного процесса комплексообразования над внутримолекулярным представлена на рисунке. Регистрируя большие величины светоиндуцированного изменения показателя преломления в системах с нанотрубками, стоит учитывать и большой поток электронов с остова нанотрубки при лазерном воздействии.

Из экспериментально определенных данных величин фоторефрактивного отклика были вычислены значения нелинейной рефракции ( $n_2$ ) при использовании математического аппарата, предложенного в публикации [16], из соотношения:

$$n_2 = \frac{\Delta n_i}{I}. \quad (2)$$

Величина нелинейной рефракции близка к значениям  $n_2 \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ kW}^{-1}$ , что на порядок и более превосходит значения аналогичных параметров для неорганических объемных материалов на основе кремния, а также ниобата лития и других систем нелинейной оптики. Таким образом, показано, что сопряженные органические системы (например, на основе полиимидных модельных материалов, структурированные нанообъектами) вполне могут быть использованы для целей лазерной техники, систем телекоммуникаций, биомедицины,

дисплейной техники, при создании пространственных модуляторов света, устройств солнечной энергетики, и др.

Исследования выполнены при частичной поддержке РФФИ, грант № 10-03-00916 (2010–2012); ФЦП НТБ программы, проект „Модулятор с ПЭВ“; ОНЗ РАН-3.

## Список литературы

- [1] *Bruening J., Friedman B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 9634–9638.
- [2] *Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y., Sun X., Ji W.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 2863–2867.
- [3] *Ganeev R.A., Rysanuansky 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. 88–92.
- [4] *Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 1. С. 5–7.
- [5] *Каманина Н.В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 960–964.
- [6] *Kamanina N.V.* // Proceedings of the NATO Advances Research Workshop on Organic Nanophotonics. 2003. V. II/100. P. 177–192.
- [7] *Kamanina N.V.* // Synthetic Metals. 2003. V. 139. N 2. P. 547–550.
- [8] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Opt. Quantum Electron. 1997. V. 29. N 1. P. 1–9.
- [9] *Kamanina N.V., Uskokovic D.P.* // Materials and Manufacturing Processes. 2008. N 23. P. 552–556.
- [10] *Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 486. P. 1–11.
- [11] *Kamanina N.V., Serov S.A., Shurpo N.A., Zubitsova Yu.A., Shmidt A.V., Prokhorenko A.V., Tsareva E.A.* // Proceed of the Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2010. Ariel University Center of Samaria, Ariel, Israel, August 23–27, 2010, 2-45–20-49.
- [12] *Kamanina N.V., Vasilyev P.Ya., Serov S.V., Savinov V.P., Bogdanov K.Yu., Uskokovic D.P.* // Acta Physica Polonica A. 2010. V. 117. N 5. P. 786–790.
- [13] *Collier R.J., Burckhardt C.B., Lin L.H.* Optical Holography. Academic Press, New York and London, 1971. 605 p.
- [14] *Rozhkova N.N., Griбанov A.V., Khodorkovskii M.A.* // Diamond Relat. Mater. 2007. N 16. P. 2104–2108.

- [15] *Rozhkova N.N., Emelyanova G.I., Gorlenko L.E., Jankowska A., Korobov M.V., Lunin V.V.* // *Smart Nanocomposites*. 2010. V. 1. N 1. P. 71–90.
- [16] *Ахманов С.А., Никитин С.Ю.* Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.