

07;12

## Исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащей системе СОАНР-полиимид

© Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский, Alex Leyderman,  
Alfonso Barrientos

Государственное унитарное предприятие ВНЦ  
"Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова"  
Department of Physics, UPR-RUM, Mayagüez, Puerto-Rico, 00680-9016, USA

Поступило в Редакцию 17 ноября 1999 г.

Представлено исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения для перспективной нелинейно-оптической среды 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine-полиимид с добавкой фуллерена  $C_{70}$ . Эксперименты проведены с использованием второй гармоники импульсного неодимового лазера. Приводятся и обсуждаются результаты наблюдения оптического ограничения для образцов с разным процентным содержанием фуллерена, дается качественное объяснение возможности комплексообразования в изучаемой системе.

Экспериментальные исследования оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащих материалах открывают возможности использования последних в качестве лазерных затворов для целей защиты глаз, сенсоров от интенсивного излучения, а также перспективны с точки зрения изучения фундаментальных свойств нелинейно-оптических сред [1–3]. Применение фуллеренов позволило создавать затворы, функционирующие в широком диапазоне уровней падающего лазерного излучения, где пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор, связана не со сменой типа сенсibilизатора, а с изменением процентного содержания фуллереновой добавки.

Органические полимеры с внутримолекулярными донорно-акцепторными комплексами являются удобными матрицами для введения сенсibilизаторов на основе фуллеренов. Фуллерены обладают большей величиной энергии сродства к электрону, чем акцепторные фрагменты многих полимерных молекул, и могут образовывать комплексы с пере-

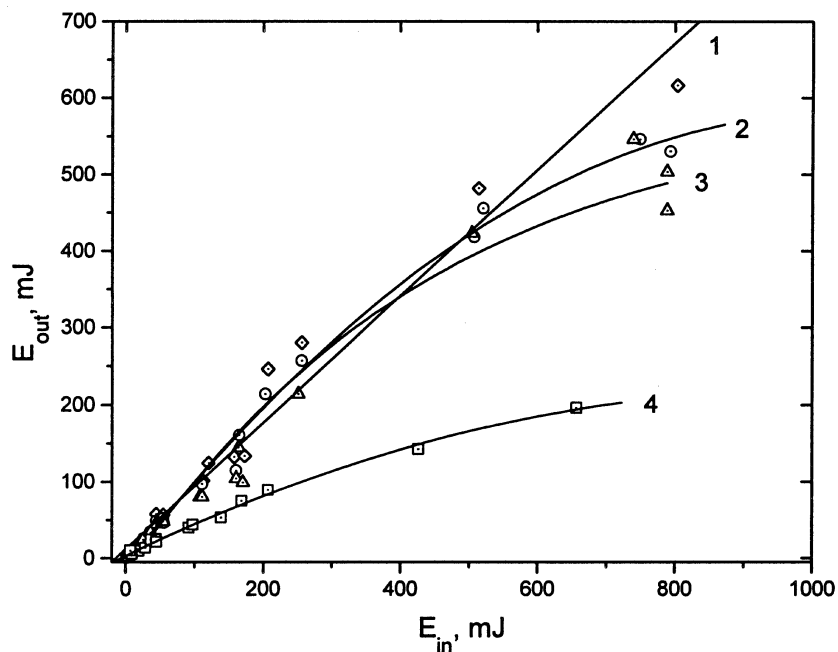
носом заряда с сечением поглощения, превышающим сечение поглощения донорно-акцепторного комплекса полимерной матрицы. Введение фуллеренов может приводить к тушению люминесценции и увеличению фотопроводимости, проявлению обратного насыщения поглощения нелинейной среды и эффекту памяти. В работе [4] рассмотрен эффект оптического ограничения для системы полиметилметакрилат- $C_{60}$ , в публикации [5] представлены спектральные особенности и изучен механизм увеличения фотопроводимости для структуры полисилан- $C_{60}$ . Авторы [6] провели эксперименты по наблюдению четырехволнового смешения на образцах ортоксилон- $C_{60}$ . В работе [7] синтезирован новый комплекс на основе тонких пленок бициановинилпиридина- $C_{60}$ , показано проявление эффекта бистабильности. Первые эксперименты по изучению обратного насыщения поглощения, а следовательно, и оптического ограничения в системе фоточувствительный полиимид 6Б-фуллерен выполнены авторами [8,9]; для аналогичной структуры в [10] вычислено сечение поглощения нового комплекса, которое на несколько порядков превысило величину сечения поглощения полимерной матрицы. Теоретическая модель, описывающая механизм образования фотоиндуцированного комплекса с переносом заряда в  $\pi$ -сопряженных полимерных системах с фуллеренами, представлена в [11]; там же оценено время переноса электрона на молекулу фуллерена  $C_{60}$ .

В данной работе впервые представлены и обсуждены экспериментальные результаты проявления эффекта оптического ограничения лазерного излучения в тонких пленках 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine (COANP)-полиимид с добавкой фуллерена  $C_{70}$ .

Нелинейно-оптические свойства COANP структуры изучались в ряде работ [12–15]. Данная система интересна своими высокими электрооптическими коэффициентами, малым временем отклика на световое воздействие, наличием слабо связанных  $\pi$ -электронов, что дает возможность достаточно легко модифицировать свойства. Общая формула указанной системы адекватно представлена в [14]. На основе указанного материала готовился 2.5 и 5%-ный раствор COANP в тетрагидрофуране. Концентрация фуллерена  $C_{70}$  варьировалась в диапазоне от 0.1 до 5 wt.%. Пластификатором служил нефоточувствительный полиимид 81 А. Полученный состав методом центрифугирования наносился на стеклянные подложки с предварительно напыленными проводящими слоями на основе индия и олова (ITO), что позволяло в дальнейшем проводить измерение фотопроводимости. Толщина образцов составляла 1–10  $\mu\text{m}$ .

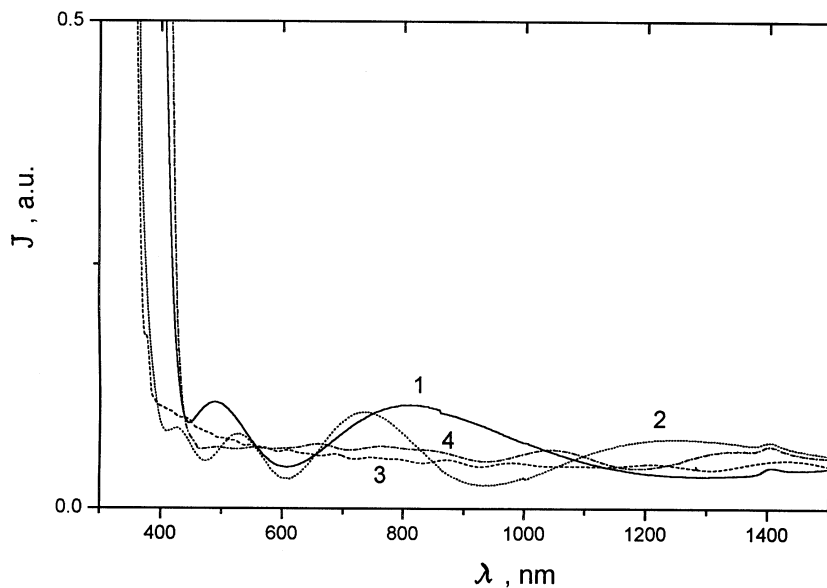
Исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащей среде указанного состава проводилось в условиях однопроходовой схемы [3] на экспериментальной установке, описанной в [9]. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер с длительностью импульса 15 ns. Длина волны входного излучения после преобразования во вторую гармонику была 532 nm. Диаметр лазерного пятна на образце составлял 3 mm. Регистрировались падающая и прошедшая через образец энергии. Для варьирования падающей энергии излучения использовались калиброванные светофильтры. Регистрация входного и выходного сигналов осуществлялась непосредственно измерителями энергии лазерного излучения.

На рис. 1 представлены зависимости энергий излучения на выходе образцов ( $E_{out}$ ) от энергии излучения на входе ( $E_{in}$ ) для четырех образцов: зависимость 1 соответствует системе COANP-полиимид 81A без введенной фуллереновой добавки; зависимости 2 и 3 описывают структуры с 0.5 и 5% фуллерена  $C_{70}$  соответственно при соотношении 1:1 светочувствительного агента (COANP) и пластификатора (полиимид 81A); зависимость 4 определяет поведение системы, аналогичной 3, но при соотношении 2:1 COANP и пластификатора соответственно. Как видно из приведенных кривых, насыщение поглощения регистрируется для всех фуллеренсодержащих образцов, начиная с уровней засветки  $E_{in} \sim 600-700$  mJ. Это соответствует плотностям энергии записи  $\sim 8.5-10$  J · cm<sup>-2</sup>, что является достаточно высоким уровнем оптического ограничения и реально определяет возможность применения исследуемых материалов для ослабления интенсивного лазерного излучения. Заметим, что принцип оптического ограничения для фуллеренсодержащих систем обусловлен тем обстоятельством, что при поглощении молекулой фуллерена кванта света с  $\lambda = 532$  nm образуется молекула в триплетном состоянии с сечением поглощения в несколько раз большим, чем сечение поглощения для невозбужденной молекулы [1]. Поглощение увеличивается с ростом интенсивности лазерного излучения из-за увеличения заселенности возбужденных состояний. При этом, поскольку в нашем эксперименте длительность импульса лазерного воздействия  $\tau_p \sim 15$  ns, а время синглет-триплетного взаимодействия составляет  $\sim 1.2$  ns [3], т.е. выполняется неравенство  $\tau_p > \tau_{S1 \rightarrow T1}$ , накопителем возбужденных состояний является триплетное состояние. При этом механизм оптического ограничения лазерного излучения осуществляется по каналу  $T_1 \rightarrow T_n$ . Отличие в поглощении для образцов 2 и 3 определяется увеличенным содержанием



**Рис. 1.** Зависимость энергии излучения на выходе образцов ( $E_{out}$ ) от значений энергии излучения на входе ( $E_{in}$ ): 1 — структура COANP–полиимид 81A без введенной фуллереновой добавки; 2 и 3 — структуры COANP–полиимид с 0.5 и 5 wt.%  $C_{70}$  соответственно; 4 — структура COANP–полиимид с 5 wt.%-ным содержанием  $C_{70}$  при соотношении светочувствительного агента и пластификатора 2:1.

фуллереновых молекул в последнем случае. Обратим внимание, что коэффициент ослабления для кривой 4 (рис. 1) в два раза больше, чем для кривой 3, хотя кривой 4 соответствует такая же концентрация фуллерена, как и для образца 3. Отмеченный ход кривой определяется не только увеличением светоактивного компонента в данной системе, но и возможным комплексообразованием между донорным фрагментом молекулы COANP и фуллереном, энергия сродства к электрону которого (2.65 eV [1]) существенно превышает таковую для акцепторных фрагментов большинства органических молекул. В частности, акцепторный



**Рис. 2.** Спектры поглощения: 1 — фуллеренсодержащая структура COANP-полиимид 81A; 2 — чистый полиимид 81A; 3 — полиимид 81A с C<sub>70</sub>; 4 — полиимид 81A с COANP.

фрагмент молекулы COANP представляет собой группу NO<sub>2</sub>, связанную с донорным фрагментом бензольным кольцом. Для отдельной молекулы или радикала NO<sub>2</sub> характерна энергия сродства к электрону 2.3 eV, однако в соединении с бензольным кольцом группа NO<sub>2</sub> имеет энергию сродства к электрону всего 0.54 eV [16], что более чем в 4 раза меньше значения данного параметра для фуллерена. Кроме того, известно [17], если матричные донорные фрагменты органических молекул поглощают вблизи  $\lambda < 360$  nm, а акцепторные — при  $\lambda < 320$  nm, то характерный диапазон поглощения комплекса находится при  $\lambda > 400$  nm и часто сдвинут в ближнюю ИК-область. То есть появление пиков поглощения в ИК-области спектра может служить одним из доказательств возможности комплексообразования в системе. Чтобы убедиться в правомерности подобных рассуждений, был исследован спектр поглощения системы COANP-полиимид 81A с введенной фуллереновой добавкой.

На рис. 2 показана соответствующая спектральная зависимость (кривая 1), там же приведены спектры поглощения чистого пластификатора (кривая 2), пластификатора с фуллереном  $C_{70}$  (кривая 3), пластификатора с СОАНР (кривая 4). Появление в ближней ИК-области достаточно широкой полосы поглощения с максимумом вблизи 810 nm не противоречит предположению о возможности создания комплекса с переносом заряда между СОАНР и  $C_{70}$ . Более того, мы наблюдали изменение окраски пленок от светло-желтого (чистый СОАНР) до светло-коричневого (СОАНР с фуллереном), а также зарегистрировали увеличение на порядок светочувствительности фуллеренсодержащей системы. Измерения светочувствительности были проведены по методике [18] при приложении поля напряженностью  $60 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Таким образом, поскольку применение фуллеренов в качестве сенсibilизаторов органических молекул в настоящее время не вызывает сомнений, а приведенные аргументы указывают на возможность комплексообразования в  $\pi$ -сопряженной исследуемой системе, последний процесс может влиять на эффективность оптического ограничения лазерного излучения, что и регистрируется в эксперименте.

Таким образом, проведено исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащей структуре СОАНР-полиимид. Определены уровни плотностей энергии записи, коэффициенты ослабления, измерен спектр поглощения новой структуры и приведены аргументы в пользу образования комплекса с переносом заряда между молекулой СОАНР и фуллереном.

Авторы благодарят Н.А. Василенко и Б.В. Котова (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва), а также Е.Л. Александрову (ГОИ им. С.И. Вавилова, С.-Петербург) за помощь в работе.

Исследования частично поддержаны подпрограммой "Оптоэлектронные и лазерные технологии".

## Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [2] Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach S. // J. Phys. B 1995. V. 28. P. 4537–4554.
- [3] Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А. // Оптик. журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.

- [4] *Kost A., Tutt L., Klein M.B., Dougherty T.K., Elias W.E.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. N 5. P. 334–336.
- [5] *Hosoda K., Tada K., Ishikawa M., Yoshino K.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1997. V. 36. N 3B. P. L372–L375.
- [6] *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.* // Оптик. журн. 1997. Т. 64. № 9. С. 82–84.
- [7] *Ouyang M., Wang K.Z., Zhang H.X., Xue Z.Q.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. N 17. P. 2441–2443.
- [8] *Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V.* // Opt. Comm. 1998. V. 152. P. 280–282.
- [9] *Kamanina N.V.* // Opt. Comm. 1999. V. 162. P. 228–232.
- [10] *Cherkasov Y.A., Kamanina N.V., Alexandrova E.L., Berendyaev V.I., Vasilenko N.A., Kotov B.V.* // Proc. SPIE. 1998. V. 3471. P. 254–260.
- [11] *Bruening J., Fridman B.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. N 23. P. 9634–9638.
- [12] *Hulliger J., Brezina B., Ehrensperger M.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 605–610.
- [13] *Bosshard Ch., Sutter K., Günter P.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 4. P. 721–725.
- [14] *Eich M., Looser H., Yoon Do Y., Twieng R., Bjorklund G., Baumert J.C.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 8. P. 1590–1597.
- [15] *Leyderman A., Cui Y.* // Optics Lett. 1998. V. 23. N 12. P. 909–911.
- [16] *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.К., Потанов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 351.
- [17] *Ванников А.В., Гришина А.Д.* Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
- [18] *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И.* Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.