

ФОТОНИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

УДК 547.535.33

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
ДЛЯ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

© 2008 г. Т. Н. Копылова\*, Г. В. Майер\*, Т. А. Солодова\*\*, Е. А. Вайтулевич\*,  
В. А. Светличный\*, А. Ф. Данилюк\*\*\*, Н. С. Еремина\*,  
Л. Г. Самсонова\*, Е. Н. Тельминов\*

\* Томский государственный университет  
634050, Томск, просп. Ленина, 36

E-mail: kopylova@phys.tsu.ru

\*\* Институт химии нефти Сибирское отделение Российской академии наук  
634021, Томск, просп. Академический, 3

\*\*\* Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 03.12.2007 г.

В последние годы значительные успехи достигнуты в создании полимерных материалов для оптических технологий. Они используются при создании активных сред перестраиваемых лазеров, оптических сенсоров, лимитеров оптического излучения, устройств органической электроники. Одним из наиболее перспективных полимеров для создания оптических материалов на основе органических соединений является полиметилметакрилат (ПММА), поскольку он обладает высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра, солубизирован со многими органическими соединениями, обладает высокой лучевой стойкостью. На его основе возможно создание материалов с различными свойствами путем сополимеризации метилметакрилата (ММА) с другими мономерами, например, с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЕМА). В этой композиции хорошо растворяются многие органические люминофоры, что позволяет значительно расширить спектральный диапазон излучения этих материалов. Кроме того, появляется возможность создавать оптимальные композиции, варьируя их жесткость и эластичность и, тем самым, значительно улучшая эффективность преобразования и ресурс работы активных сред перестраиваемых лазеров на их основе. Не менее интересна возможность создания гибридных наноматериалов, являющихся комбинацией органических полимеров (например, ПММА) и неорганических стекол. В силу этого они сочетают в себе преимущества и тех, и других материалов: гибкость, высокую оптическую однородность, низкую усадку органического полимера и жесткость, твердость, термическую стабильность неорганического компонента.

Гибридный полимер, по сути, является наноккомпозитом, у него могут быть свойства, отличные от свойств исходных материалов, поскольку архитектура и упаковка входящих в него атомов

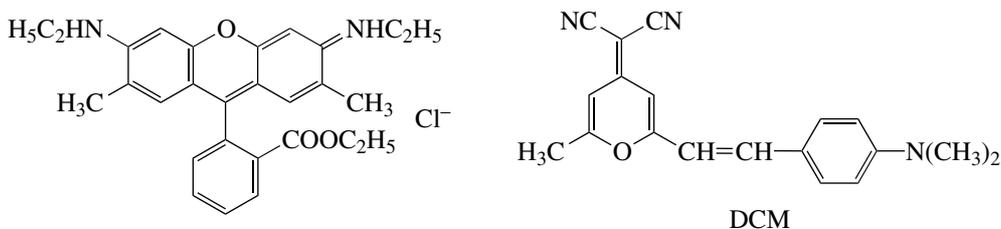
или молекул могут сильно изменить их свойства. Возможно использование двух путей создания гибридных наноккомпозитов: синтез *in situ* органического полимера и неорганического материала [1] и синтез органического полимера в пористой неорганической матрице (пористое стекло или аэрогель) [2, 3].

Цель настоящей работы – создание и исследование свойств оптических материалов для квантовой электроники на основе полиметилметакрилата.

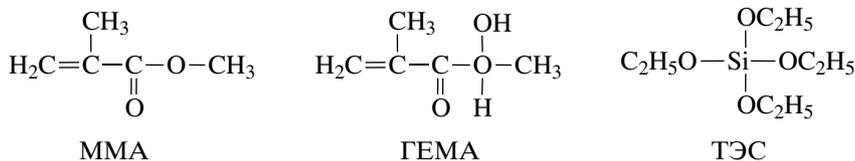
В качестве лазерных красителей выбраны родамин 6Ж хлорид и перхлорат (Р6Ж (Cl), Р6Ж (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)) и 4-дицианометилен-2-метил-6-(*p*-диметиламино-стирил)-4Р-пиран (DCM). В качестве компонентов полимерных материалов выбраны ММА, ГЕМА, тетраэтоксисилан (ТЭС) и неорганический SiO<sub>2</sub>-аэрогель (схема).

Лазерные красители использовали без дополнительной очистки (степень чистоты – “для квантовой электроники”). ГЕМА и ММА фирмы “Aldrich” перед использованием были высушены и перегнаны под вакуумом. ТЭС фирмы “Aldrich” перед использованием очищали ректификацией с отбором средней фракции. Соляная кислота (35%) использовалась без дополнительной очистки. В качестве инициатора реакции полимеризации использовался предварительно перекристаллизованный из метанола 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил.

Синтез гибридных полимеров проводили “*in situ*” при одновременном гидролизе-конденсации неорганического компонента ТЭС и свободнорадикальной полимеризации органических мономеров. Подробно методика синтеза описана в [1]. Полимеризацию гибридного наноккомпозита проводили в полиэтиленовых цилиндрах в термостатированном шкафу или водном термостате.



Родамин 6Ж: противоионы  $\text{Cl}^-$  – хлорид.  
 $\text{Cl}_4^-$  – перхлорат



### Схема

Раствор выдерживали при температуре 30°C до затвердевания, затем температуру медленно поднимали до 80°C, далее образец охлаждали до комнатной температуры с шагом 5°C. Вся процедура синтеза продолжалась в течение 2–2,5 месяцев. Полученные образцы извлекали из полиэтиленовых цилиндров и из них изготавливали лазерные элементы. Обработку рабочей поверхности элементов проводили вручную, лазерной степени чистоты поверхности не достигалась, что может быть причиной некоторого занижения эффективности преобразования элементов.

Синтез модифицированного ПММА (П(ММА + ГЕМА 1 : 1)), допированного лазерным красителем, проводился методом термической радикальной полимеризации.

При создании гибридного материала на основе неорганического аэрогеля последний заполнялся раствором молекулярной композиции (ММА + ГЕМА 1 : 1) + лазерный краситель и полимеризация проводилась внутри аэрогеля [2].

Лазерную активность созданных материалов исследовали в поперечном варианте возбуждения при накачке излучением 2-ой гармоники АИГ- $\text{Nd}^{3+}$  лазера ( $\lambda = 532$  нм, длительность импульса  $\tau_{1/2} = 15$  нс, энергия в импульсе 30 мДж, частота повторения 1–10 Гц), и  $\text{N}_2$ -лазера ( $\lambda = 337$  нм, длительность импульса  $\tau_{1/2} = 5$  нс, энергия в импульсе 1,5–2 мДж, частота повторения 2 Гц). Резонатор был образован глухим зеркалом и гранью образца, база резонатора составляла 1,5–2 см. Излучение накачки фокусировалось линзами на грань образца, при этом плотность мощности составляла 10 МВт/см<sup>2</sup>.

Спектральные характеристики генерации регистрировались с помощью спектрометра фирмы “Real”, позволяющего регистрировать излучение

за один импульс; энергетические – с помощью калориметрических измерителей ИМО–2Н, КТП–2, пироэлектрического измерителя “Gentec ED TD–100 A–UV”; временные – осциллографом “Textronix DS 224”, 100 МГц и скоростных PIN фотодиодов “Thorlabs DET210”. Структуру полимерных материалов исследовали методами ИК-Фурье – спектроскопии (“Nicolet 380”), термогравиметрии (“STD Q600”), рентгеновской дифрактометрии (XPD–6000 дифрактометр на  $\text{CuK}_2$ -излучении).

Результаты исследования лазерной активности созданных полимерных материалов приведены в таблице. Выделим несколько важных результатов.

1. Гибридные наноконпозиты, синтезированные *in situ* на основе Р6Ж( $\text{Cl}^-$ ) при накачке с излучением  $\lambda = 532$  нм, генерируют с достаточно высокой эффективностью (41%) и значительно более высоким ресурсом. Так, если ресурс работы Р6Ж( $\text{Cl}^-$ ) в П(ММА + ГЕМА, 1 : 1) до падения КПД от начального значения на 50% составляет 22000 импульсов, то в П(ММА + ГЕМА 1 : 1) + ТЭС 15% при 100000 импульсов КПД практически не падает (рисунок, а).

В гибридном наноконпозите на основе аэрогеля ресурс работы такой же, но КПД ниже –21% (рисунок б). Причина может заключаться в худшей оптической прозрачности материала вследствие трудностей равномерного заполнения пор аэрогеля.

2. Генерационные свойства Р6Ж( $\text{ClO}_4^-$ ) в гибридном наноконпозите *in situ* и в модифицированном ПММА (П(ММА + ГЕМА, 1 : 1)) аналогичны: КПД преобразования 46 и 50% соответственно, ресурс работы >100000 импульсов при падении КПД на 5%. Созданные материалы по эффективности не уступают растворам. Ресурс рабо-

## Генерационные характеристики лазерно-активных сред

| Краситель                                                                          | Матрица                              | $\lambda_{\text{ген}}$ , нм | КПД, % | $N_{50\%}$        | $N_{5\%}$          |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------|-------------------|--------------------|
|                                                                                    |                                      |                             |        | имп               |                    |
| $\lambda_{\text{нак}} = 532 \text{ нм}, f = 5 \text{ Гц}, W = 10 \text{ МВт/см}^2$ |                                      |                             |        |                   |                    |
| Р6Ж(Cl <sup>-</sup> )                                                              | Этанол                               | 575                         | 52     | –                 | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)                 | 587–590                     | 32     | $22 \times 10^3$  | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС15%        | 580–582                     | 41     | –                 | $>100 \times 10^3$ |
|                                                                                    | Аэрогель                             | 587                         | 21     | –                 | $>100 \times 10^3$ |
| Р6Ж(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )                                                | Этанол                               | 575                         | 61     | –                 | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)                 | 588–589                     | 50     | –                 | $>100 \times 10^3$ |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС15%        | 590–592                     | 46     | –                 | $>100 \times 10^3$ |
| DCM                                                                                | Этанол                               | 635                         | 40     | –                 | –                  |
|                                                                                    | Этилацетат                           | 607                         | 32     | –                 | –                  |
|                                                                                    | ПММА                                 | 602–604                     | 21     | $10 \times 10^3$  | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 85 : 15)               | 604–605                     | 32     | $50 \times 10^3$  | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)                 | 612–613                     | 32     | $63 \times 10^3$  | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС10% рН = 6 | 613–617                     | 30     | $20 \times 10^3$  | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС10% рН = 2 | 616–620                     | 8      | $5 \times 10^3$   | –                  |
|                                                                                    |                                      |                             |        |                   |                    |
| $\lambda_{\text{нак}} = 337 \text{ нм}, f = 2 \text{ Гц}, W = 10 \text{ МВт/см}^2$ |                                      |                             |        |                   |                    |
| Р6Ж(Cl <sup>-</sup> )                                                              | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)                 | 585                         | 16     | $5.8 \times 10^3$ | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС15%        | 580                         | 11     | $1.8 \times 10^3$ | –                  |
| Р6Ж(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )                                                | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)                 | 583                         | 13     | $4.4 \times 10^3$ | –                  |
|                                                                                    | П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) + ТЭС15%        | 583                         | 15.5   | $3.9 \times 10^3$ | –                  |

Примечание.  $N_{50\%}$  – число импульсов накачки, соответствующее падению начального КПД на 50%;  $N_{5\%}$  – на 5%; концентрация красителей составляла  $10^{-3}$  М.

ты достаточен для практического использования материала (рисунок, в).

3. Для DCM синтез гибридного композита не привел к получению характеристик значительно лучших, чем в модифицированном П(ММА + ГЕМА, 1 : 1). Так, если в ПММА КПД = 21% и ресурс работы до падения КПД в 2 раза составляет 10000 импульсов, то в гибридном нанокompозите КПД = 30%, а ресурс работы увеличился до 20000 импульсов. В модифицированном ПММА (П(ММА + ГЕМА 1 : 1)) КПД = 26–32%, ресурс значительно выше – 50000 – 65000 импульсов. Обращает внимание тот факт, что в гибридном нанокompозите рН может меняться до 2, что влечет за собой ухудшение генерационных характеристик (КПД = 8% и ресурс работы 5000 имп).

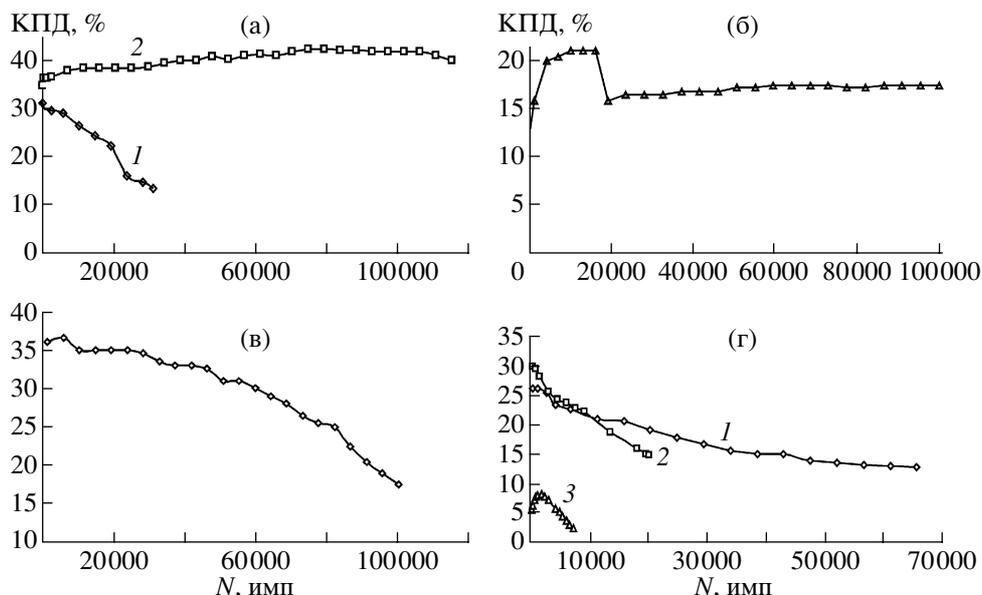
4. Генерационные характеристики созданных полимерных материалов на основе Р6Ж хлорида и перхлората при накачке УФ-излучением сравнимы с результатами [4], полученными для Р6Ж(Cl<sup>-</sup>), – лучшими из известных: так для Р6Ж(Cl<sup>-</sup>) в П(ММА + ГЕМА 1 : 1) эффективность преобразования 16%, ресурс работы 5800 импульсов. В гибридных нанокompозитах при накачке  $\lambda = 337$  нм ресурс работы не увеличивается. Это может быть связано с тем, что механизм разрушения ор-

ганического люминофора под действием УФ-излучения осуществляется по другому механизму, возможна фотодиссоциация и органического люминофора, и полимерной цепи, “отвод” тепла от молекул люминофора имеет значительно меньшее значение.

Исследование структуры гибридных композитов показало, что в ИК-спектрах полимеров проявляются колебания Si–O–Si тетраэдральной структуры ( $\sim 1072 \text{ см}^{-1}$ ) и Si–O–Si – колебания с частотой  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты рентгенографического исследования структуры гибридных нанокompозитов показали, что профиль широкоугольной рентгеновской дифрактограммы содержит как кристаллические рефлексы (предположительно принадлежащие полиэдральным силсекквиоксанам – наноструктурированным молекулярным системам, имеющим кристаллическую ячейку и способность агрегироваться и формировать нанокристаллы), так и аморфное гало.

Термогравиметрические исследования показали, что гибридные полимеры имеют более высокую температуру стеклования: 115°C – для органического полимера П(ММА : ГЕМА, 1 : 1), 153°C – для гибридного нанокompозита П(ММА : ГЕМА,



Зависимость лазерной эффективности твердотельных активных сред от количества импульсов накачки. а – Р6Ж ( $\text{Cl}^-$ ) в П(ММА : ГЕМА 1 : 1) (1), в П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)+ТЕС 15% (2); б – Р6Ж ( $\text{Cl}^-$ ) в аэрогеле; в – Р6Ж ( $\text{ClO}_4^-$ ) в П(ММА : ГЕМА 1 : 1); г – DCM в П(ММА : ГЕМА, 1 : 1) (1), в П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)+ТЕС 10% , рН6 (2); в П(ММА : ГЕМА, 1 : 1)+ТЕС 10% , рН2 (3).

1 : 1) + ТЭС 15%. Таким образом, данные исследования структуры подтверждают образование гибридного материала.

В заключение отметим следующее.

1. Не имеется универсальной среды для создания высокоэффективных и фотостабильных твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров. Для каждой молекулы оптимальной может быть только определенная композиция. Это связано с особенностями излучения органической молекулы в той или иной среде, влиянием на нее межмолекулярных взаимодействий, рН среды и т.д. Например, для DCM гибридный нанокompозит не оптимален из-за того, что в композиции остается кислота, неиспользованная в процессе гидролиза и отрицательно влияющая на излучательную способность и фотостабильность молекулы DCM (рисунки, г).

2. Создание оптимального соотношения эластичных и жестких композиций в полимерном материале улучшает генерационные характеристики материала. Так, при соотношении ММА и ГЕМА 1 : 1 для Р6Ж( $\text{Cl}^-$ ) и Р6Ж( $\text{ClO}_4^-$ ) ресурс работы активной среды увеличивается вследствие высокой прозрачности, оптимальной эластичности, материал не разрушается под действием излучения, свободные объемы между полимерными цепями обеспечивают эффект “клетки” для молекулы люминофора, препятствуя его обесцвечиванию (распаду).

3. В процессе образования гибридного материала образуется непрерывная, распространяющаяся по все среде объемная сетка разветвленных цепочек  $\text{SiO}_2$ , на которую сбрасывается избыток тепла от молекул люминофора, связанных с неорганической сеткой ковалентными, либо водородными связями. Это приводит к улучшению фотостабильности органического люминофора.

Таким образом, нами созданы оптические полимерные материалы, исследование структуры и свойств которых показало, что они могут быть использованы для создания твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-98005-р-обь).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costela A., Carcia-Moreno J., Gomez C., Garcia O., Sastre R. // Appl. Phys. B. 2002. V. 75. P. 827.
2. Costela A., Carcia-Moreno J., Gomez C., Garcia O., Sastre R., Roig A., Molins E. // Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 4475.
3. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Луговой В.Б., Маненков А.А., Петухов В.А., Пономаренко Е.П., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 8. С. 669.
4. Costela A., Florido F., Carcia-Moreno J., Duchowicz R., Amet-Guerri F., Figuera J.M., Sastre R. // Appl. Phys. B. 1995. V. 60. P. 383.