

Активные среды перестраиваемых лазеров на основе гибридных полимеров

Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Т.А.Солодова, Е.Н.Тельминов,
Н.С.Еремина, Е.А.Вайтулевич, Л.Г.Самсонова, А.М.Солодов

Исследованы генерационные свойства родамина 6Ж (хлорид и перхлорат) в синтезированных гибридных полимерах на основе органического полимера (метилметакрилат с гидроксиэтилметакрилатом) и неорганического прекурсора (тетраэтоксисилан). В качестве возбуждающего излучения выбрана вторая гармоника Nd^{3+} : YAG-лазера (использовалась поперечная схема накачки). Установлено, что активные среды на основе гибридных полимеров имеют значительно более высокий ресурс работы по сравнению с активными средами на основе органических полимеров. Исследована структура гибридного полимера с использованием ИК фурье-спектроскопии, рентгенографии, термогравиметрии. Показано, что более высокий ресурс работы активных сред на основе гибридных полимеров связан с формированием в них неорганической наноструктурной сетки и, как следствие, с улучшением термооптических свойств материала и с ослаблением процесса термоиницициирования распада активных молекул.

Ключевые слова: твердотельные лазерно-активные среды, гибридный полимер, допированный органическими люминофорами, ресурс работы активной среды.

1. Введение

В последние годы внимание исследователей привлекает проблема создания новых полимерных материалов для использования в качестве активных сред перестраиваемых лазеров [1–6], оптических сенсоров [7–15] и лимитеров оптического излучения [16, 17].

Гибридные полимеры являются комбинацией органических полимеров 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, высокую лучевую прочность неорганического компонента. Физико-химические и оптические свойства гибридных полимеров могут изменяться и контролироваться как органическим, так и неорганическим компонентом. Кроме того, т. к. гибридный полимер по сути является нанокомпозитом, его свойства могут отличаться от свойств исходных веществ, поскольку они зависят не только от природы атомов и молекул, входящих в гибридный полимер, но и от архитектуры их упаковки в материале.

Приоритет в создании гибридных лазерных материалов, синтезированных *in situ*, принадлежит авторам работ [1–6]. Ими созданы гибридные полимеры, термиче-

ская деградация которых под действием возбуждающего лазерного излучения, приводящая к инициированию распада как самого полимера, так и органического флуорофора, существенно ниже. Это обуславливает значительное повышение фотостабильности активной среды и качество излучения лазера на ее основе [2].

Перспективно использование гибридных полимеров и для создания лимитеров оптического излучения (устройств для защиты глаз и чувствительных детекторов от мощного лазерного излучения) на основе органических соединений [16, 17]. Так, на основе полученного гибридного полимера с порогом разрушения 4.81 Дж/см^2 и фуллеропиролидина разработан тонкопленочный лимитер, ресурс работы которого можно увеличить использованием многослойных структур. Перспективным методом создания гибридных материалов является также синтез органического полимера, допированного люминофорами в пористом неорганическом стекле [18, 19].

Цель настоящей работы – синтез гибридных полимеров, допированных лазерными красителями, и создание на их основе твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров. Лазерным красителем служил родамин 6Ж (хлорид (Cl^-) и перхлорат (ClO_4^-)) (рис. 1). В качестве компонентов гибридного полимера были выбраны органические мономеры метилметакрилат (ММА) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) в соотношении 1:1 и неорганический прекурсор – тетраэтоксисилан (ТЭОС).

2. Эксперимент

Материалы. Родамин 6Ж использовался без дополнительной очистки (степень чистоты – «для квантовой электроники»), ГЭМА и ММА (оба – фирмы Aldrich) были перед использованием высушены и перегнаны под вакуумом, а ТЭОС (Aldrich) очищен ректификацией с отбором средней фракции; HCl (35 %) использовался без дополнительной очистки. Инициатором реакции полиме-

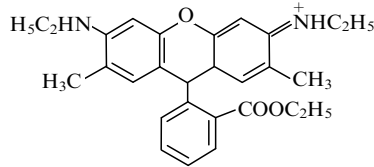
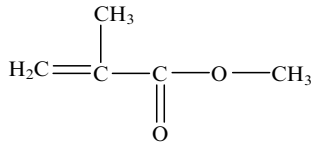
Т.Н.Копылова, Н.С.Еремина, Е.А.Вайтулевич, Л.Г.Самсонова. Сибирский физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова Томского государственного университета, Россия, 634050 Томск, пл.Ново-Соборная, 1; e-mail: kopylova@phys.tsu.ru

Г.В.Майер, Е.Н.Тельминов. Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: rector@tsu.ru, telminov@elefot.tsu.ru

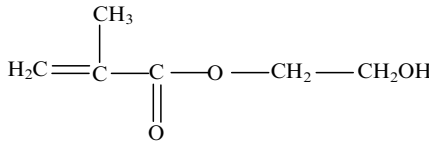
Т.А.Солодова. Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634055 Томск, просп. Академический, 3

А.М.Солодов. Институт оптики атмосферы СО РАН, Россия, 634055 Томск, просп. Академический, 1; e-mail: solodov@iao.ru

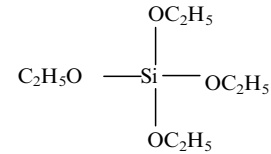
Поступила в редакцию 12 апреля 2007 г., после доработки – 21 июня 2007 г.

Родамин 6Ж: противоионы Cl^- (хлорид) и ClO_4^- (перхлорат)

Метилметакрилат (ММА)



2-Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)



Тетраэтоксисилан (ТЭОС)

Рис.1. Структурные формулы органических флуорофоров, мономеров и прекурсора, используемых для синтеза твердотельных элементов.

ризации служил 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, предварительно перекристаллизованный из метанола.

Синтез. Синтез гибридных полимеров проводили *in situ* при одновременном гидролизе-конденсации неорганического компонента ТЭОС и свободнорадикальной полимеризации органических мономеров. Подробно методика синтеза описана в [2]. Полимеризацию гибридного нанокompозита осуществляли в полиэтиленовых цилиндрах в термостатированном шкафу или водном термостате. Вначале раствор выдерживали при $T = 30^\circ\text{C}$ до затвердевания, затем температуру медленно поднимали до 80°C , после чего 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. Поскольку обработку рабочей поверхности элементов проводили вручную, оптическое качество чистоты поверхности не достигалось, что может быть причиной несколько сниженной эффективности преобразования элементов.

Генерационные свойства. Лазерную активность родамина 6Ж в гибридном полимере исследовали при поперечной накачке излучением второй гармоники $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ -лазера. Длительность импульса накачки составляла 15 нс, энергия импульса – 30 мДж, частота следования импульсов была равна 1–10 Гц. Резонатор был образован глухим зеркалом и гранью образца, база резонатора равнялась 1.5 или 2.0 см. Излучение лазера накачки фокусировали линзами на грань образца, сечение пучка составляло 0.1×1 см, что обеспечивало плотность мощности возбуждающего излучения 25–30 МВт/см².

Схема установки для исследования генерационных характеристик гибридных полимеров, допированных лазерными красителями, приведена на рис.2. Спектральные характеристики генерации регистрировали с помощью лазерного спектрометра (Real, Новосибирск), позволяющего регистрировать спектр излучения за один импульс. Энергетические характеристики определяли calorиметрическими измерителями ИМО-2Н и КТП-2, а также пирозлектрическим измерителем Gentec EO ED-100A-uv, временные – осциллографом Textronix TDS 224 (полоса 100 МГц) и скоростными pin-фотодиодами Thorlabs DET 210.

Структуру гибридных нанокompозитов исследовали методом ИК фурье-спектроскопии (ИК фурье-спектрограф Nicolet 380), термогравиметрии (дериватограф SDT Q600), рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ХРД-6000).

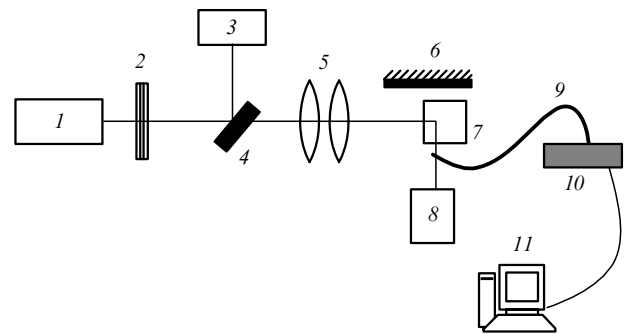


Рис.2. Схема экспериментальной установки:

1 – $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ -лазер; 2 – система неселективных светофильтров; 3 – calorиметрический измеритель энергии; 4 – светоделительная пластина; 5 – система цилиндрических линз; 6 – зеркало; 7 – твердотельный образец; 8 – измеритель энергии ИМО-2Н; 9 – оптоволокну; 10 – спектрометр; 11 – персональный компьютер.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Лазерные характеристики гибридных нанокompозитов

Результаты исследований синтезированных гибридных нанокompозитов приведены в табл.1 и на рис.3.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что эффективность излучения твердотельных активных сред как в органическом, так и в гибридном полимере достаточно высока, что в значительной степени связано с высокой оптической однородностью образцов. Лазерная эффективность родамина 6Ж (Cl^-) в этаноле составляет 52 %, в гибридном полимере – 41 %, для родамина 6Ж (ClO_4^-) она равна 61 % и 53 % соответственно. Видно, что эффективности преобразования в гибридных полимерах и этанольных растворах сопоставимы. Ресурс работы активных сред на основе родамина 6Ж в гибридном полимере значительно выше, чем в органическом. Однако в зависимости от молекулярной композиции и технологии синтеза гибридного полимера он может меняться, что связано с особенностью формирования структуры гибридного полимера в тех или иных условиях. Так, ресурс работы активной среды (число импульсов, при котором снижение КПД лазера составляет 50 % (P_{50}) или 90 % (P_{90}) от начального) на основе родамина 6Ж (Cl^-) в гибридном полимере изменяется в зависимости от содержания инициатора C_i реакции сополимеризации ММА : ГЭМА = 1 : 1 при одном и том же (15 %) содержании ТЭОС: $P_{50} = 75 \times 10^3$ имп при $C_i = 0.1$ % и $P_{50} = 27 \times 10^3$ имп при $C_i = 0.2$ % (табл.1). Для родами-

Табл.1. Генерационные характеристики твердотельных активных сред на основе органических и гибридных полимеров, а также этанола при накачке излучением второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм).

Органический флуорофор	Состав матрицы	λ_g (нм)	КПД (%)	P_{50} (имп)	P_{90} (имп)	Серии материалов
	Этанол	575	52	–	–	
Родамин 6Ж (Cl ⁻) ($C = 10^{-3}$ М)	ОП + ТЭОС (15 %)	578	41	75×10^3 *	140×10^3	I
	ОП	573	42.5	14×10^3		
Родамин 6Ж (ClO ₄ ⁻) ($C = 10^{-3}$ М)	Этанол	575	61	–	–	II
	ОП + ТЭОС (15 %)	587	53	37×10^3		
	ОП	583	60	5×10^3		

Примечание: серия I – время синтеза не менее двух месяцев; серия II – время синтеза не более одного месяца; * концентрация инициатора реакции полимеризации (2,2'-азо-бис-изобутиронитрила) 0.1 %; ** 0.2 %.

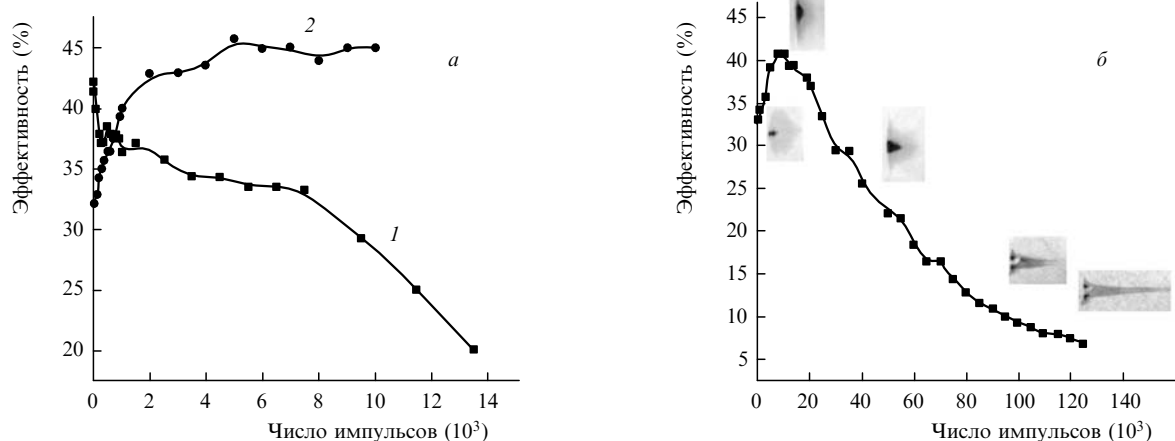


Рис.3. Ресурс работы активной среды на основе родамина 6Ж(Cl⁻) в ОП (1) и в гибридном полимере ОП + ТЭОС (15 %) (2) (а); б – ОП + ТЭОС (15 %).

на 6Ж(Cl⁻) в органическом полимере на основе ММА:ГЭМА = 1:1 (везде далее – ОП) $P_{50} = 14 \times 10^3$ имп, ресурс работы этой активной среды в гибридном полимере $P_{50} = 75 \times 10^3$ имп, а $P_{90} = 140 \times 10^3$ имп (рис.3). Снижение эффективности генерации твердотельных активных сред сопровождается образованием фотопродуктов, поглощающих в области генерации и накачки родамина 6Ж (визуально видно образование темных слоев в облучаемых объемах образца). В гибридном полимере, по-видимому, идут другие процессы фотораспада, на что указывает отсутствие темных слоев. По мере фотодеструкции первого активного слоя излучение накачки проникает в глубь образца, в результате чего лазерное излучение генерируется новыми активными слоями, что можно видеть на отпечатках излучения генерации активной среды на рис.3.б. Это приводит к значительному увеличению ресурса работы твердотельного элемента. Увеличение ресурса работы активной среды на основе гибридного полимера связано также с улучшением его термооптических свойств в силу строения материала. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже.

Сокращение времени проведения синтеза в два раза (один месяц вместо двух) приводит к значительному ухудшению термооптических свойств активных сред на основе гибридных полимеров вследствие формирования материала совершенно другой структуры. Вообще структура гибридного полимера зависит от многих факторов: от состава молекулярной композиции, в том числе от структуры и свойств органического флуорофора, от строения неорганического прекурсора, системы растворителей в композиции, от температуры, концентрации инициатора реакции полимеризации и т. д.

Поэтому необходимо точно соблюдать технологию синтеза, чтобы процессы гидролиза, конденсации, полимеризации протекали с оптимальной скоростью и обеспечивали формирование наноструктуры в материале. Технология синтеза материалов с хорошо воспроизводимыми характеристиками должна включать в себя спектроскопический контроль протекающих процессов на всех возможных стадиях. Универсальной полимерной матрицы для создания твердотельных активных сред не существует. Фотофизические и фотохимические свойства каждого соединения обуславливают структуру полимерной матрицы, оптимальную сополимерную формулу. В композиции оптимального состава происходит полное растворение органического флуорофора и гомогенное распределение составляющих компонентов по объему, что приводит к формированию нужной структуры полимера и улучшению генерационных характеристик органических флуорофоров.

3.2. Исследование структуры гибридных полимеров

Не менее важным представляется всестороннее комплексное исследование структуры синтезированного материала, т. к. только при понимании механизма образования той или иной его структуры можно оптимизировать условия синтеза.

ИК фурье-спектроскопия. На рис.4 приведены ИК фурье-спектры органического и гибридного полимеров, а также высокопористого аэрогеля кремния. Интерес к аэрогелям вызван работой [1], в которой показана возможность создания гибридных материалов на их основе. Установлено, что в спектрах аэрогеля кремния и гибридного по-

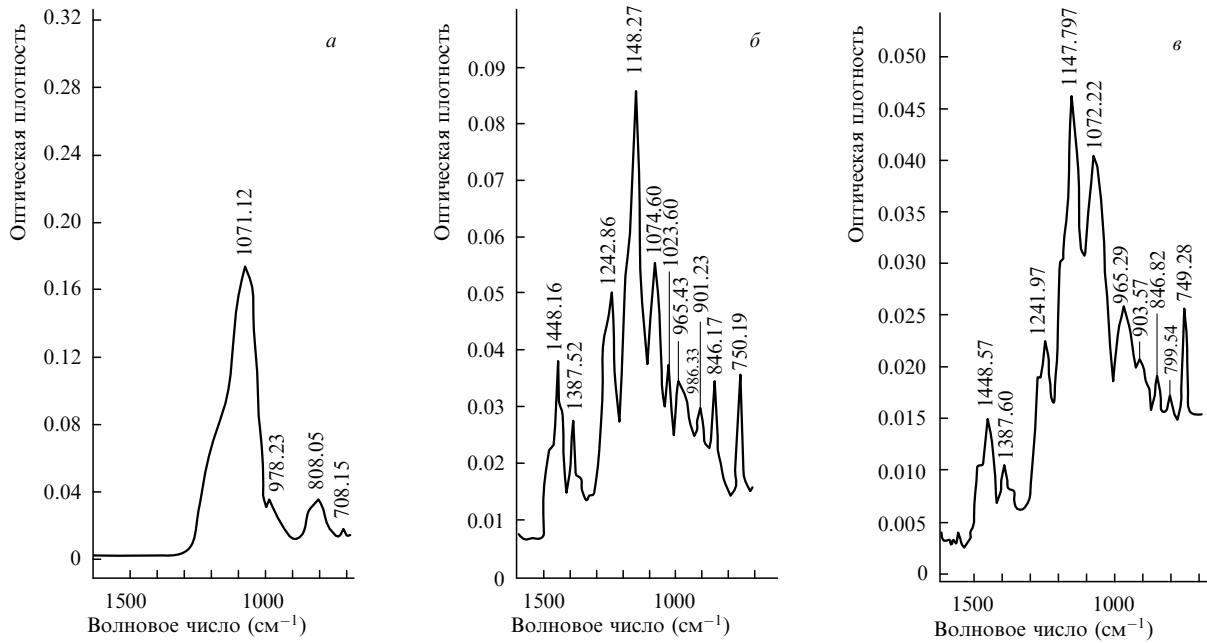


Рис.4. ИК спектры аэрогеля кремния (а), ОП (б) и гибридного полимера ОП + ТЭОС (15 %) (в).

лимера проявляются колебания Si–O–Si с частотами ~ 808 и ~ 799 см⁻¹ соответственно. В чисто органической матрице ОП в этой области спектра пик отсутствует (рис.4,б). Кроме того, в ИК спектрах гибридных полимеров и аэрогеля кремния проявляются колебания Si–O–Si тетраэдральной структуры (1072 и 1073 см⁻¹) и колебания Si–O–Si в открытой цепи [20]. Подобные результаты получены в [21, 22]. Следует отметить, однако, что эта область спектра трудна для интерпретации, поскольку в ней же лежат частоты колебаний сложноэфирной группировки.

Рентгенографическое исследование. Исследования фазового состава и структурных параметров гибридных полимеров и аэрогеля кремния проводили на дифрактометре XRD-6000; использовались база данных PCPDFWIN, а также программа полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4. На рис.5 приведены рентгенограммы исследованных материалов, показывающие, что для гибридных материалов серии I (рис.5,б) наблюдаются кристаллическая ($2\theta = 12.15^\circ$) и аморфная ($2\theta = 20.0^\circ, 30.0^\circ, 42.5^\circ$) области. Для гибридных материалов серии II (рис.5,в) кристаллической структуры не наблюдается. Подобные результаты получены для гибридных материалов на основе полиуретана в работе [23]. Проведенные авторами масс-спектроскопические исследования этих материалов позволяют предположить, что кристаллические рефлексы (пики) принадлежат полиэдральным силесквиоксанам – наноструктурированным молекулярным системам, имеющим кристаллическую ячейку и способным агрегироваться и формировать нанокристаллы [24–26]. В то же время гибридные материалы не являются индивидуальными соединениями. Согласно масс-спектроскопическим исследованиям, в них содержатся также олигосилесквиоксаны со значениями массы, не соответствующими полиэдральным структурам, вследствие чего профиль широкоугольной рентгеновской дифрактограммы содержит как кристаллические рефлексы, так и аморфное гало.

Термогравиметрические исследования. Проведенные термогравиметрические исследования показали, что гибридные

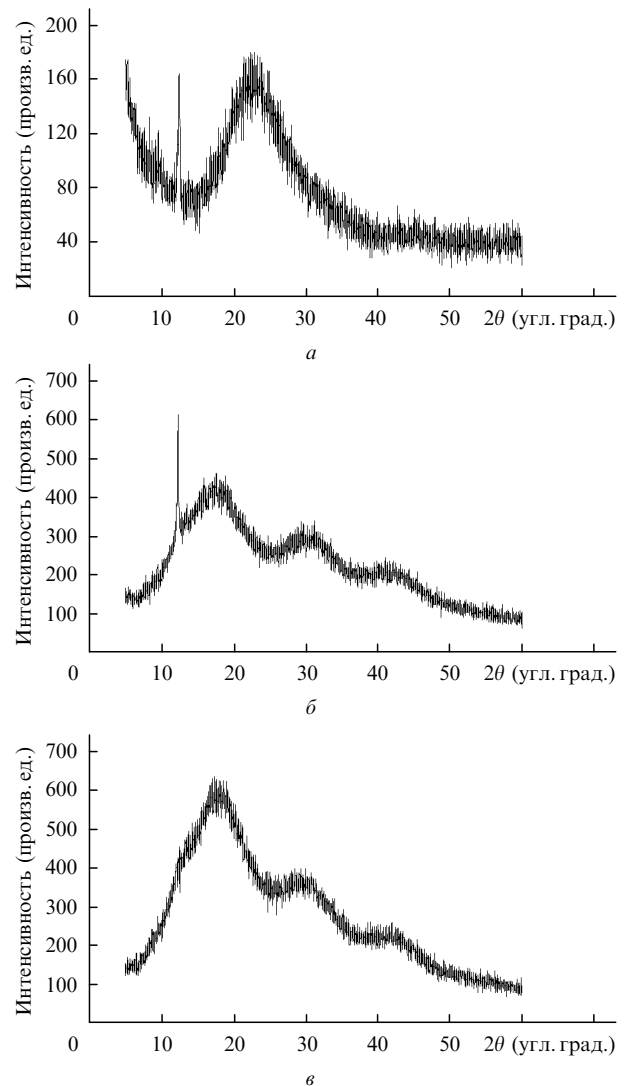


Рис.5. Рентгенограммы аэрогеля (а) и гибридных материалов, синтезированных в течение двух месяцев (серия I, б) и одного месяца (серия II, в).

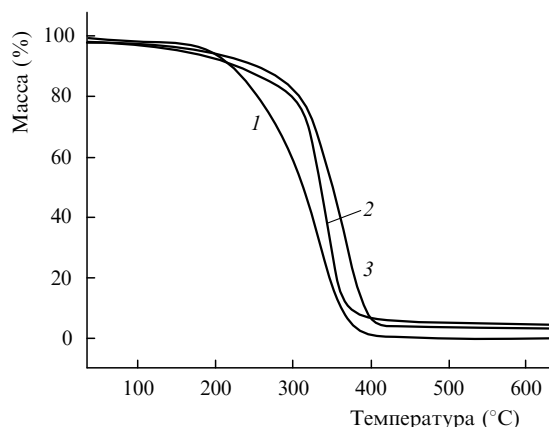


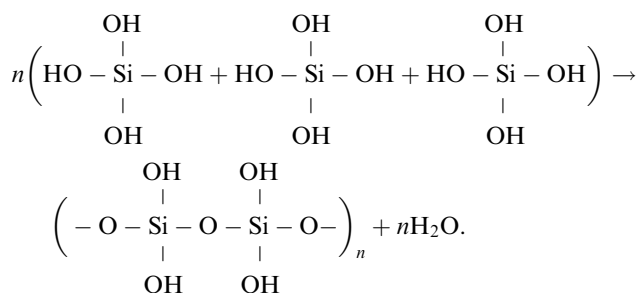
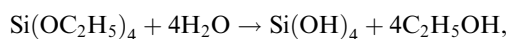
Рис. 6. Зависимости изменения массы полимеров от температуры для ОП + родамин 6Ж(Cl⁻) (1), ОП + ТЭОС (15%) (2) и ОП + ТЭОС (15%) + родамин 6Ж(Cl⁻) (3) при скорости нагревания образцов 10 °C/мин.

ные полимеры серии I имеют более высокую температуру стеклования: для ОП, допированного родамином 6Ж(Cl⁻), $T_{gl} = 115$ °C, а для гибридного полимера ОП + ТЭОС (15%) + родамин 6Ж(Cl⁻) (концентрация инициатора 0.1%) $T_{gl} = 153$ °C. Повышение T_{gl} для гибридных полимеров наблюдалось и в работе [2]: так, для чистого полимера (ГЭМА) $T_{gl} = 87$ °C, в то время как для гибридного полимера $T_{gl} = 99$ °C.

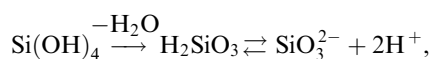
Процесс термического превращения гибридной матрицы имеет три стадии (рис.6): первая идет в интервале температур 50–200 °C, при этом потеря массы составляет 5% как для органического, так и для гибридного полимера. На второй стадии (в интервале температур 200–400 °C) наблюдается быстрая потеря массы (90%), обусловленная термической деструкцией полиакрилатов со скоростью, зависящей от окружения полимерных цепей. При повышении температуры до 1000 °C (третья стадия процесса) остается сухой остаток, состоящий из оксида кремния, и по нему из термограммы можно определить реальное содержание неорганического компонента в гибридных материалах. Теоретические оценки процентного содержания ТЭОС и экспериментальные результаты хорошо согласуются.

Таким образом, данные термогравиметрического исследования также подтверждают образование гибридного материала.

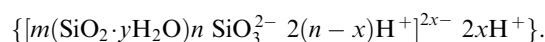
Анализ литературных данных [27, 28] и результатов проведенного исследования позволяет представить картину образования гибридного материала. В процессе гидролиза ТЭОС образуется кремниевая кислота, которая может полимеризоваться следующим образом:



Одновременно может идти реакция



приводящая к образованию вязкого золя кремниевой кислоты, который состоит из мицелл строения:



При созревании золя такие частицы в состоянии сконденсироваться, образуя непрерывную, распространяющуюся по всей среде переплетенную объемную сетку разветвленных цепочек. Для переноса тепла от макромолекул необходимо, чтобы органическая часть гибридного материала была связана с неорганической сеткой ковалентными либо водородными связями. Взаимодействие органической и неорганической фаз в таких материалах осуществляется посредством образования водородных связей между силанольной и карбонильной группами [29].

4. Выводы

1. Синтезирован гибридный полимер, допированный родамином 6Ж, перспективный для использования в качестве активной среды перестраиваемых лазеров.

2. Гибридный материал имеет высокую оптическую однородность, что обуславливает высокую лазерную эффективность активной среды, сравнимую с эффективностью активных сред в растворах.

3. Ресурс работы активной среды на основе гибридного материала существенно выше, чем активных сред на основе органических полимеров, что обусловлено формированием в гибридном полимере неорганической наноструктурной сетки, наличие которой приводит к улучшению термооптических свойств материала и, как следствие, к замедлению процесса термоинициированного распада активных молекул.

4. Формирование наноструктуры в гибридном полимере возможно только при оптимальных скоростях процессов гидролиза, конденсации и полимеризации, протекающих в молекулярной композиции. В противном случае структура и свойства получаемых материалов могут сильно различаться (серии I и II).

Авторы выражают благодарность А.Ф.Данилюку (Институт катализа СО РАН, Новосибирск) за любезно предоставленный для исследований аэрогель кремния и В.А.Светличному за техническую помощь в подготовке эксперимента по исследованию генерационной способности материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-02-98005-р_объ_a).

1. Costela A., Garcia-Moreno J., et al. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4475 (2005).
2. Garcia-Moreno J., Costela A., et al. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21618 (2005).
3. Costela A., Garcia-Moreno J., et al. *Phys. Chem Chem. Phys.*, **5**, 4745 (2003).
4. Costela A., Garcia-Moreno J., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 656 (2003).
5. Costela A., Garcia-Moreno J., et al. *Appl. Phys. B*, **78**, 629 (2004).
6. Costela A., Garcia-Moreno I., et al. *Appl. Phys. B*, **75**, 827 (2002).

7. Schuls-Ekloff G., Wohrle D., et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **51**, 91 (2002).
8. Fletcher K.A., Fakayode S.O., et al. *Anal. Chem.*, **78**, 4047 (2006).
9. Wolfbeis O.S. *Anal. Chem.*, **78**, 3859 (2006).
10. Toth K., Nagy G., et al. *Analytica Chimica Acta*, **353**, 1 (1997).
11. Mohr G.I., Spichiger-Keller U.E. *Analytica Chimica Acta*, **351**, 189 (1997).
12. Levitsky I., Krivoslykov S. *Anal. Chem.*, **73**, 3441 (2001).
13. Savvate'ev V., Chen-Esterlit Z., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4652 (2002).
14. White I., Kauer I., et al. *Anal. Chem.*, **68**, 2191 (1996).
15. Walt D. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 267 (1998).
16. Signorini R., Meneghetti M., Bozio R. *J. Sol-Gel Science and Technol.*, **22**, 245 (2001).
17. Signorini R., Meneghetti M., et al. *Carbon*, **38**, 1653 (2000).
18. Дологов С.М., Колдунов М.Ф., Маненков А.А. и др. *Квантовая электроника*, **19**, 1134 (1992).
19. Дологов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Л.В. и др. *Квантовая электроника*, **32** (8), 669 (2002).
20. Белами Л. *Инфракрасные спектры молекул* (М.: ИЛ, 1957, с. 385).
21. Patel S., Bandyopadhyay A., et al. *Polymer*, **46**, 8079 (2005).
22. Mendez-Vivar J., Mendoza-Bandala A. *J of Non-Crystalline Solids*, **261**, 127 (2001).
23. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. и др. *Высокомолекулярные соединения А*, **48**, 2111 (2006).
24. Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., et al. *Polymer*, **44**, 27 (2003).
25. Falkenhagen J., Jancke H., Kruger R., et al. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **17**, 285 (2002).
26. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., et al. *Polymer*, **42**, 599 (2001).
27. Brinker C.J. *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* (London: Acad. Press, 1990, p. 910).
28. Айлер Р. *Химия кремнезема* (М.: Мир, 1982, с. 416).
29. Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. *Polymer*, **46**, 1865 (2005).