

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2001 г. **О. В. Андреева\***, канд. физ-мат. наук; **И. М. Белоусова**, доктор физ-мат наук;  
**Т. В. Веселова\***, канд. физ-мат. наук; **Е. А. Гавронская**;  
**В. А. Григорьев**, канд. физ-мат. наук; **И. Е. Обыкновенная\***, канд. физ-мат. наук;  
**А. Г. Скобелев**; **А. С. Черкасов\***, доктор хим. наук

– НИИ лазерной физики, Санкт-Петербург

\*ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

Исследованы фуллеренсодержащие пористые стекла. Показано, что такие стекла являются перспективным материалом для создания оптических деталей на основе фуллеренов.

Коды OCIS: 010.1310.

Поступила в редакцию 07.06.2001.

### Введение

Разработка быстродействующих нелинейно-оптических ограничителей видимого диапазона для защиты глаз и оптических приемников от мощного, в том числе лазерного, излучения является актуальной проблемой. Как показывают проводимые в настоящее время исследования, фуллеренсодержащие материалы перспективны для создания таких ограничителей. Механизм оптического ограничения в таких материалах изложен в [1], где также показано, что для применения оптических ограничителей мощного излучения важным фактором является возможность изготовления оптических деталей на основе фуллеренов в твердых матрицах.

В настоящей работе исследуется нелинейно-оптическое ограничение на фуллеренсодержащих пористых стеклах.

### Исследование фуллеренсодержащих пористых стекол

В работе были использованы пористые стекла (ПС) лабораторного изготовления, полученные из натриево-боросиликатного стекла ДВ-1М [3]. Процесс получения образцов ПС включает следующие основные технологические этапы.

1. Отжиг промышленного стекла, при котором происходит разделение компонентов стекла ДВ-1 на фазы, резко различающиеся по растворимости.

2. Изготовление из термообработанного стекла плоскопараллельных полированных пластин заданных размеров.

3. Получение ПС типа 1 путем обработки пластин в соляной кислоте. При этом легко растворимая фаза удаляется, стекло становится пористым и состоит в основном из окиси кремния. Процесс получения ПС типа 1 сопровождается образованием "вторичной" кремнекислоты и коагуляции ее в полостях основного кремнеземного каркаса. Именно

структурой "вторичного" кремнезема определяются многие свойства пористых стекол этого типа.

4. Получение ПС типа 2 путем обработки ПС типа 1 щелочными растворами для полного извлечения из ПС тонкодисперсного "вторичного" кремнезема.

В таблице приведены характеристики ПС обоих типов для образцов в виде пластин толщиной 1 мм. Средний диаметр пор исследуемых образцов был определен путем измерения изотерм адсорбции-десорбции этилового спирта на ПС типа 1 и паров ртути на ПС типа 2. Свободный объем пор определялся по анализу веса образцов в сухом состоянии и при заполнении свободного объема ПС водой.

Характеристики пористого стекла

Тип пористого стекла	Средний диаметр пор, нм	Свободный объем ПС, %	Светопропускание образцов толщиной 1 мм, %	
			$\lambda = 400$ нм	$\lambda > 600$ нм
ПС тип 1	7	26	~ 70	90–92
ПС тип 2	17	52–54	~ 60	88–90

Спектральные измерения проводились на спектрофотометре СФ-26. Оптические свойства ПС в видимой области спектра определяются ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях, так как поглощение пористого каркаса ничтожно мало. В спектральной области  $\lambda > 600$  нм пропускание образцов толщиной 1 мм практически не зависит от типа стекла и составляет  $90 \pm 2\%$ .

Одним из важнейших свойств ПС, обеспечивающих их широкое применение в различных областях науки и техники, является их превосходная способность к адсорбции газов и жидкостей. Сорбционная способность ПС зависит от структурных особенностей и в значительной мере определяется удельной поверхностью свободного объема пор, которая для ПС типа 1 в 5–6 раз выше, чем для ПС типа 2.

Использовались две различные методики ввода фуллерена в пористое стекло.

1) ПС помещали в стеклянную камеру и откачивали после предварительного прогрева при 100°C до вакуума  $2 \times 10^{-6}$  Торр. После вакуумирования стекло помещали в толуольный раствор фуллерена на 4 суток, и затем толуол был отконденсирован под вакуумом [2].

Были сняты спектры поглощения данных образцов в интервале 200–700 нм. Спектры фуллерена в стеклянной матрице имели сильно сглаженный контур, в них отсутствуют характерные для  $C_{60}$  полосы в области 420, 550, 670 нм. Это свидетельствует об эффективном взаимодействии между SiOH группами матрицы и  $\pi$ -электронами оболочки фуллерена.

2) Фуллерен вводился в воздушно-сухое пористое стекло по простой методике, включавшей выдерживание образцов ПС в толуольном растворе фуллерена в течение нескольких часов и последующее удаление толуола из пор стекла путем естественного испарения его при температуре не выше 50°C. При необходимости получения образцов с концентрацией выше достигаемой при использовании насыщенного раствора фуллерена насыщенные фуллереном высушенные стекла повторно погружались в толуольный раствор на 10–20 мин и снова высушивались.

Концентрация фуллерена в пористом стекле контролировалась по спектрам поглощения. Ее увеличение при повторении операций пропитки раствором – высушивание иллюстрируется рис. 1, на котором спектры 1–3 соответствуют образцам стекла типа 1 толщиной 1 мм, пропитанным насыщенным раствором фуллерена соответственно один, два и три раза. Аналогичный вид имеют и спектры поглощения ПС типа 2, насыщенных фуллереном.

Характерной особенностью спектров поглощения фуллерена в воздушно-сухих пористых образцах по сравнению с аналогичными спектрами в толуольном растворе является появление в них новой интенсивной полосы с максимумом при  $\lambda \approx 440$  нм. Примечательно, что эта полоса появляется только после удаления толуола из пористого стекла. В то время как спектр пористого стекла, пропитанного раствором фуллерена (рис. 1, кривая 4), аналогичен спектру толуольного раствора фуллерена, у которого в области  $\lambda \approx 440$  нм находится не максимум, а, напротив, минимум поглощения (рис. 1, кривая 5). Однако полоса с максимумом при 440 нм исчезает при прогревании воздушно-сухого пористого стекла, насыщенного фуллереном, при температуре 120°C (рис. 1, кривая 6), и спектр становится бесструктурным и сходным со спектром пористого стекла, в которое фуллерен был введен после предвари-

тельного прогрева стекла и фуллерена при 100°C в вакууме [2].

Совокупность изложенных фактов может быть объяснена, по нашему мнению, следующим образом. Известно, что воздушно-сухие пористые стекла содержат значительное количество структурно связанной, адсорбированной и капиллярно-конденсированной воды. Так, при относительной влажности 50–60% и температуре 20°C в пористых стеклах использованного нами типа содержится 5–6% воды, а после сушки при 130°C – 1–2%. Тогда можно считать, что при пропитке воздушно-сухого стекла толуольным раствором фуллерена молекулы фуллерена не адсорбируются на стенках пор, а остаются в толуольной среде, о чем свидетельствует идентичность спектров таких стекол со спектрами толуольных растворов фуллерена. При испарении толуола при температуре не выше 50°C контакту фуллерена со стенками пор препятствует покрывающая их адсорбированная вода, взаимодействием которой с молекулами фуллерена и объясняется появление полосы поглощения с максимумом 440 нм. При прогревании образцов при 120°C значительная часть адсорбированной воды удаляется и возникает возможность для контакта фуллерена со стенками пор, что и обуславливает изменение спектров к виду, характерному для случая, когда фуллерен

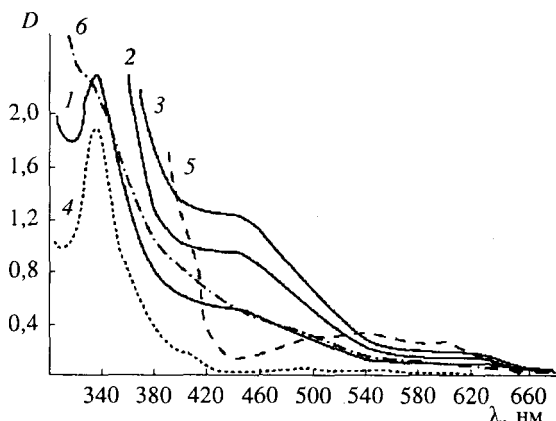


Рис. 1. Спектры поглощения воздушно-сухих пористых стекол типа 1, насыщенных фуллереном-60. 1, 2, 3 – спектры после первой, второй и третьей (соответственно) пропитки насыщенным раствором фуллерена в толуоле и сушки при температуре не выше 50°C, измеренные относительно воздуха; 4 – спектр пористого стекла, пропитанного насыщенным раствором фуллерена в толуоле до высушивания, измеренный относительно толуола; 5 – длинноволновая часть спектра раствора фуллерена в толуоле, измеренная относительно толуола; 6 – спектр пористого стекла, однократно пропитанного насыщенным раствором фуллерена в толуоле, высушенного и прогретого при 120°C в течение 4 ч, измеренный относительно воздуха. Толщина образцов – 1 мм,  $D$  – оптическая плотность.

вводится в пористое стекло, предварительно нагретое в вакууме.

Таким образом, появление у насыщенных фуллереном воздушно-сухих пористых стекол полосы поглощения с максимумом  $\lambda \approx 440$  нм при сохранении типичной для растворов фуллерена полосы с максимумом 335 нм и поглощения в области 460–620 нм нами объясняется взаимодействием фуллерена с водой, покрывающей стенки пор, а трансформация спектра до бесструктурного при прогревании стекол при 120°C – взаимодействием фуллерена с кремнеземной поверхностью стенок пор.

Из рассмотрения спектров, приведенных на рис. 1, также следует, что поглощение излучения с длиной волны 532 нм, которое использовалось в данной работе в опытах по лимитингу, возрастает в 2–3 раза в пористых стеклах (как прогретых, так и непрогретых) за счет комплексообразования при испарении толуола и, следовательно, одинаковому пропусканию при этой длине волны соответствует меньшая концентрация фуллерена в пористых стеклах, чем в растворе. Это следует иметь в виду при сравнении результатов опытов по лимитингу в пористых стеклах с фуллереном и толуольном растворе фуллерена.

### Результаты эксперимента

Эксперименты проводились на установке с Nd:YAG-лазером на длине волны 0,532 мкм. Энергия в импульсе 0,35 Дж. Плотность вводимой энергии варьировалась от 0 до 10 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 8–10 нс, ширина спектра соответствует одночастотному излучению, диаметр пучка порядка 8 мм, угловая расходимость излучения не более  $0,2 \times 10^{-3}$  рад.

Исследование оптического ограничения проводилось в коллимированных пучках диаметром 2–8 мм. Плотность вводимой энергии варьировалась от 0 до 10 Дж/см<sup>2</sup>, при этом измерялась энергия пучка до и после образца. Схема установки приводится в [2]. На рис. 2 приведены зависимости  $E_{\text{вых}}$  от  $E_{\text{вх}}$  для исследованных образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П. и др. Фуллерены: структурные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства // Оптический журнал. – 1997. – Т. 64, № 12. – С. 3–37.
2. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А.

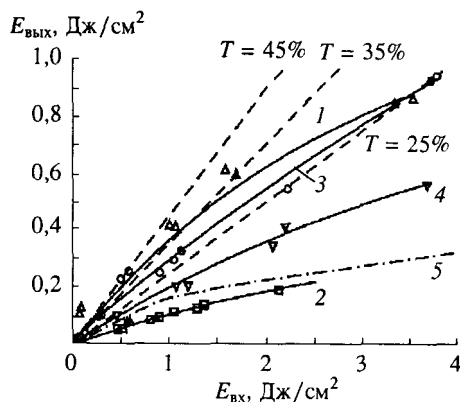


Рис. 2. Зависимость  $E_{\text{вых}}$  от  $E_{\text{вх}}$ . 1 –  $C_{60}$ -ПС типа 1 ( $T = 0,45$ ), 2 –  $C_{60}$ -ПС типа 1 ( $T = 0,25$ ), 3 –  $C_{60}$ -ПС типа 1 ( $T = 0,35$ ), 4 –  $C_{60}$ -ПС типа 2 ( $T = 0,35$ ), 5 –  $C_{60}$  – расчетная зависимость для  $C_{60}$ -толуол ( $T = 0,45$ ). Пунктирные линии – прямые начального пропускания.

Коэффициент ограничения  $K = E_{\text{вх}}/E_{\text{вых}}$  лежит в диапазоне от 4 до 11 крат.

Относительный коэффициент пропускания  $T/T_n$  изменяется в диапазоне от двух до четырех ( $T = E_{\text{вых}}/E_{\text{вх}}$  при малых плотностях падающей энергии,  $T_n = E_{\text{вых}}/E_{\text{вх}}$  при больших плотностях падающей энергии). Коэффициент  $K$  для  $T = 0,35\%$  имеет одинаковое значение для ПС типа 1 и ПС типа 2. Как видно, полученные экспериментальные результаты по оптическому ограничению в фуллереносодержащих пористых стеклах несколько отличаются от расчетных результатов. Это различие возникает как за счет различия сечений поглощения для  $C_{60}$  в толуоле и для  $C_{60}$  в ПС (это видно из различия их спектров поглощения), так и за счет того, что одинаковому пропусканию соответствует меньшая концентрация  $C_{60}$  в пористых стеклах, чем в растворе. Существенно отметить, что для этих образцов наблюдалась лучевая прочность 10 Дж/см<sup>2</sup>.

Таким образом, насыщенные фуллереном пористые стекла обладают термостойкостью, механической и лучевой прочностью, высокой прозрачностью в видимой и ИК областях и являются перспективным материалом для создания оптических деталей на основе фуллеренов.

Работа поддержана проектом МНТЦ 1454.

и др. Широкополосные, быстродействующие нелинейно-оптические ограничители видимого диапазона на основе фуллереносодержащих сред // Оптический журнал. – 1999. – Т. 66, № 8. – С. 50–56.