

А.И. Нечаев, В.А. Вальцифер, В.Н. Стрельников

Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь)

В.А. Миличко, В.П. Дзюба, Ю.Н. Кульчин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток)

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПРОЯВЛЯЮЩИХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА*

Исследован способ синтеза композитов гетерофазной полимеризацией мономера на наночастицах, полученных предварительно. Показано, что синтезированные нанокompозиты проявляют нелинейно-оптические свойства. Установлены более точные характеристики материалов для обнаружения нелинейно-оптических эффектов.

Исследования последних лет оптических свойств нанокompозитов показали наличие низкопорогового нелинейно-оптического отклика в видимом и инфракрасном диапазоне света. Явление обнаруживается в нанокompозитах, состоящих из диэлектрической матрицы и широкозонных полупроводниковых или диэлектрических наночастиц малой концентрации. Этот отклик проявляется в зависимости показателя преломления, коэффициентов поглощения и рассеяния от интенсивности излучения, а также в возникновении эффекта управления интенсивности прошедшего образец излучения одной частоты интенсивностью излучения другой частоты, которое синхронно и параллельно первому распространяется в композите [1, 2].

Данные эффекты обладают рядом особенностей. Во-первых, эффекты наблюдаются в импульсном и непрерывном режимах излучения, минимальная мощность, при которой они возникают очень мала для нелинейных эффектов и по порядку составляет $0,1 \text{ нДж/см}^2$, кроме того, они исчезают при высоких интенсивностях. Во-вторых, несмотря на широкую запрещенную зону объемных образцов материала наноча-

* Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-С-3-1004.

стиц, нелинейный отклик наблюдается в видимом и инфракрасном диапазоне частот [3]. В-третьих, он имеет место, если в спектре пропускания наночастиц присутствуют широкие полосы поглощения света, отсутствующие в объемном образце [1, 4]. В-четвертых, существует частота излучения, отличная от центральной частоты полосы поглощения, при переходе через которую наблюдается смена знака нелинейной добавки показателя преломления нанокompозита.

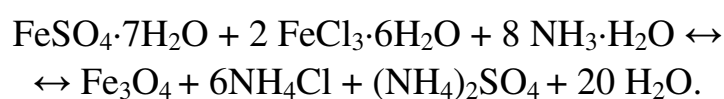
Предпосылкой существования нелинейно-оптического отклика является наличие у наночастиц развитых экситонных состояний и квантово-размерных состояний в зоне проводимости. Подобное может возникать и в металлических наночастицах при размерах единиц и долей нанометров. Наличие этих состояний, их число и энергетический спектр существенно зависят от отношения диэлектрических проницаемостей матрицы и наночастиц, их размеров и формы. Таким образом, варьируя размер, концентрацию и форму частиц в диэлектрической матрице, можно регулировать уровень нелинейно-оптического отклика нанокompозита [5].

Основной проблемой при создании полимерных нанокompозитов является предотвращение агрегации наночастиц. Эта проблема может быть решена с помощью модификации поверхности наночастиц, в частности, путем введения поверхностно-активных веществ.

Целью настоящей работы является создание новых нанокompозитов, основанных на полиакрилатных матрицах и проявляющих нелинейно-оптические свойства.

В данном исследовании мы синтезировали наноразмерный магнетит в водной среде с одновременной стабилизацией растущих кристаллов. Далее стабилизированные наночастицы были экстрагированы в неполярный органический растворитель. На последнем этапе нанокompозит был приготовлен *in situ* радикальной полимеризацией в блоке в присутствии необходимого количества наночастиц. Кроме магнетита в качестве наноразмерного наполнителя использовалось железоорганическое сэндвичевое соединение (ОСФ).

Синтез магнетита производился путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа избытком аммиака:



К 0,5%-ному раствору солей железа ($\text{FeSO}_4:\text{FeCl}_3 = 1:2,7$) в 0,1 N HCl добавляется олеиновая кислота в соотношении с образующимся

Fe_3O_4 0,7:1. Водный раствор солей железа нагревался до $80\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим добавлением при перемешивании концентрированного водного раствора NH_3 , взятого с 20%-ным избытком. Нагрев и перемешивание продолжалось в течение получаса. К полученной суспензии черного цвета добавлялся гексан при перемешивании в соотношении 1:1. Далее органический слой с перешедшим в него смешанным оксидом железа отделялся от водной среды в делительной воронке. Затем образец центрифугировался для удаления фракции более крупных частиц (6000 об/мин) в течение 15–20 мин.

Полимеризацию бутилметакрилата (БМА) проводили в массе при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация пероксида бензоила $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Мономер очищали от стабилизатора встряхиванием с 1%-ным раствором NaOH , промывали водой до нейтральной реакции, сушили Na_2SO_4 .

К мономеру до полимеризации добавляли раствор гексана с наноразмерным магнетитом, частицы диспергировались ультразвуковым гомогенизатором в течение 2 мин. В случае использования ОСФ оно также добавлялось к мономеру с дальнейшим диспергированием ультразвуковым гомогенизатором в течение 2 мин.

Для определения размеров синтезированного смешанного оксида железа применяли метод динамического рассеяния света (с использованием прибора Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK). Измерения проводили в среде гексана при длине волны лазера 532 нм (зеленое излучение). Необходимая концентрация Fe_3O_4 в растворе для оптимального светорассеяния 0,1–0,01 %.

Исследование изменений оптических параметров прозрачных материалов в полях оптического излучения различной интенсивности и длины волны выполняется на экспериментальной установке z-сканирования. Применяли лазер при длине волны 471 нм (фиолетовое излучение). Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Одним из основных критериев наличия нелинейно-оптического отклика композитного материала является размер дисперсной фазы. Проведенное измерение размера частиц смешанного оксида железа в гексане показало распределение от 15 до 25 нм.

При исследовании чистой матрицы из полибутилметакрилата (ПБМА) было обнаружено, что в диапазоне интенсивностей $1,25\text{--}37,5\text{ Вт/см}^2$ матрица обладает линейной по интенсивности излучения отрицательной добавкой к показателю преломления (на линейность указывает идентичность кривых на рис. 2, а на отрицательный характер – вид этих кривых).

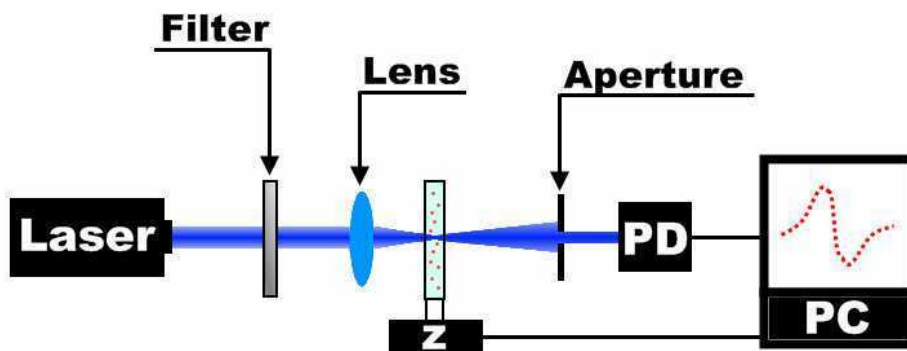


Рис. 1. Экспериментальная установка для z-сканирования излучения: Laser – полупроводниковые источники лазерного излучения с длиной волн 532 и 442 нм, мощностями 22 и 35 мВт, соответственно; Lens – линза с фокусным расстоянием 75 мм, создающая перетяжки диаметрами 71 и 92 мкм для зеленого и фиолетового излучений; Z – пьезоэлектрическая подвижка; Aperture – диафрагма диаметром 1 мм; PD – измеритель мощности излучения; PC – персональный компьютер

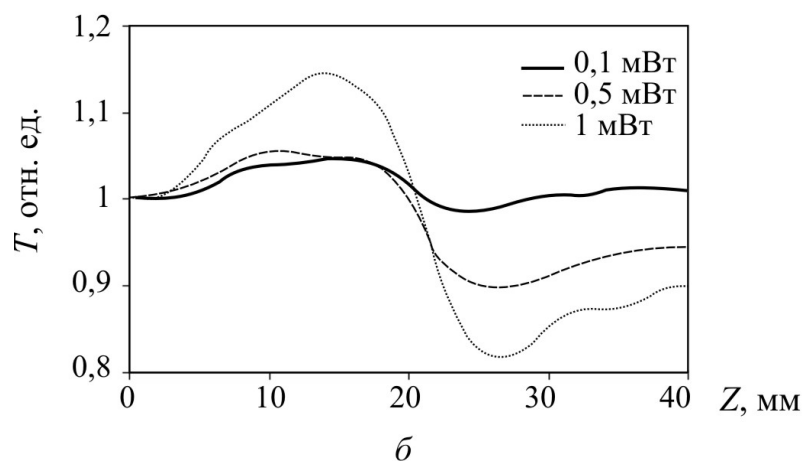
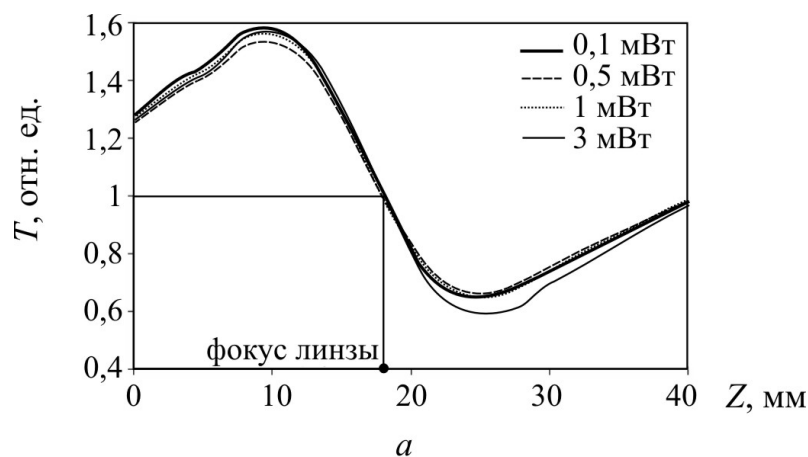


Рис. 2. Изменение нормированного пропускания излучения с длиной волны 471 нм: *a* – матрица ПБМА; *б* – ПБМА+0,05 % ОСФ

Однако для матрицы ПБМА с 0,05 % ОСФ наблюдается рост отрицательной добавки к показателю преломления (увеличение расстояния между максимумом и минимумом кривых пропускания, с ростом интенсивности излучения) в диапазоне интенсивностей 1,25–12,5 Вт/см² фиолетового излучения (рис. 2, б).

Исследования показали, что возникает зависимость пропускания образцов от времени воздействия излучения на образец. При расположении образца между линзой и ее фокусом z (0; 17) мм со временем наблюдается рост значений T (рис. 3 и 4) как для чистой матрицы, так и для матрицы с ОСФ. И наоборот, если образец расположен за фокусом линзы z (17; 40) мм, то возникает уменьшение значений T . Для чистой матрицы этот рост и спад значений линейен относительно роста интенсивностей, однако для матрицы с ОСФ наблюдается нелинейная зависимость роста и спада значений T от падающей интенсивности (см. рис. 4).

Исследование образцов из ПБМА матрицы с введенным наноразмерным Fe₃O₄ на наличие нелинейно-оптических свойств показало, что спектр пропускания оксида железа в матрице ПБМА в оптическом диапазоне содержит только край фундаментального поглощения, соответствующий переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости, однако изолированных полос поглощения нет. При концентрации смешанного оксида железа (0,1 %) величина пропускания света через образец мала (не более 40 %). Выраженных нелинейно-оптических свойств не обнаружено.

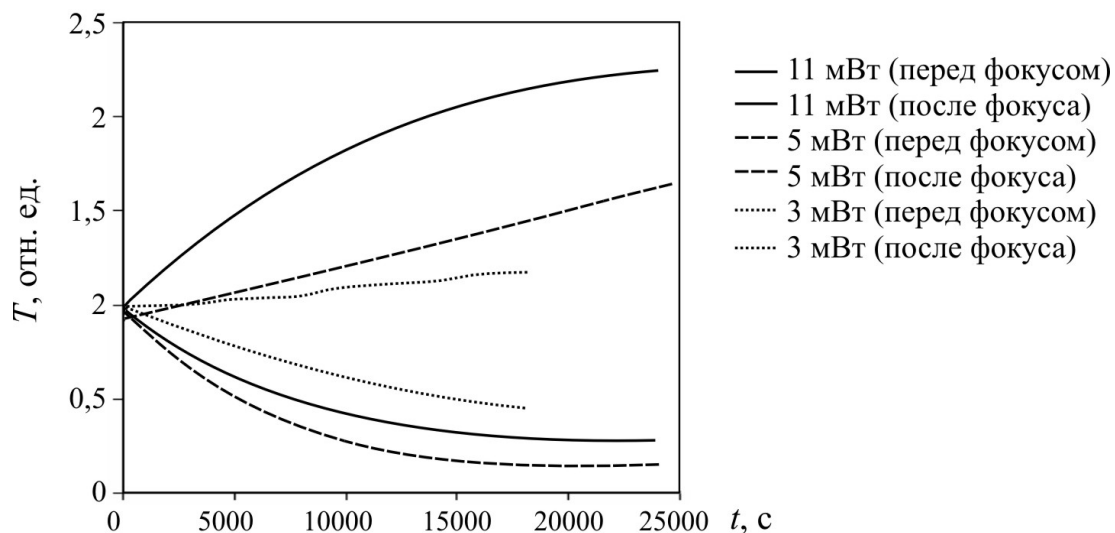


Рис. 3. Временная зависимость нормированного пропускания излучения с длиной волны 471 нм материалом ПБМА, расположенного перед и за фокусным расстоянием линзы

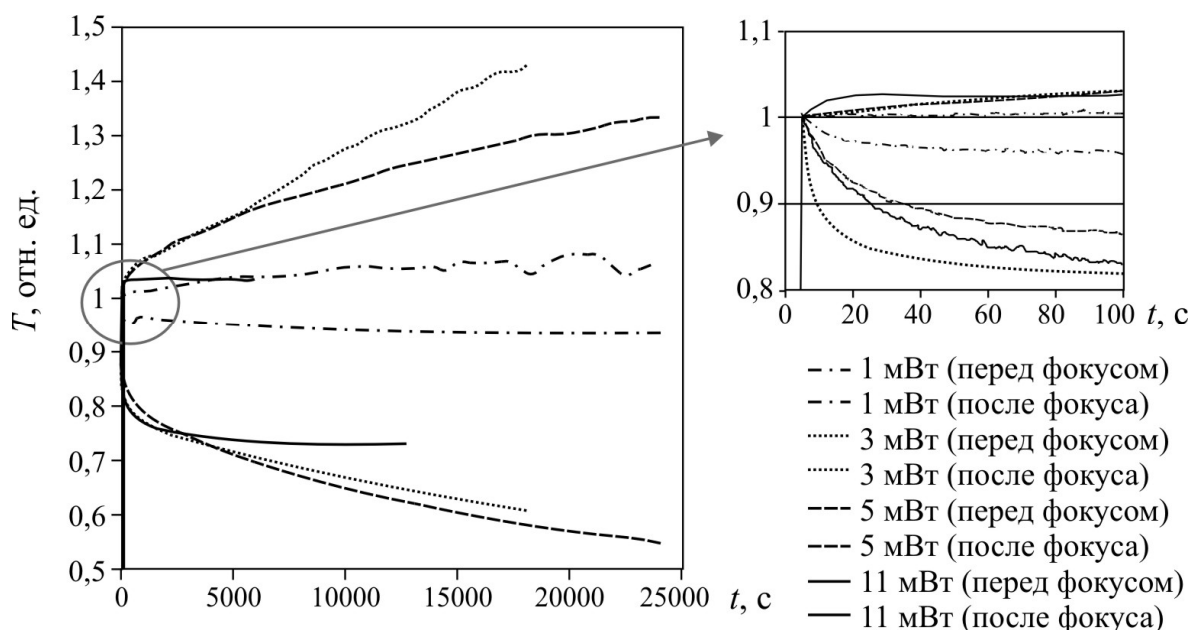


Рис. 4. Временная зависимость нормированного пропускания излучения с длиной волны 471 нм материалом ПБМА+ОСФ 0,05 %, расположенного перед и за фокусным расстоянием линзы

Мы полагаем, что отсутствие выраженных нелинейно-оптических свойств связано с отсутствием изолированных полос поглощения, на частотах которых должна наблюдаться нелинейность. Эти полосы возникают тогда, когда диэлектрическая проницаемость матрицы в оптическом диапазоне меньше диэлектрической проницаемости частиц. Сильное поглощение и возникающие тепловые эффекты (кольца дифракции) не позволяют выявить вклад смешанного оксида железа в оптический отклик. Из представленных результатов следует, что для улучшения нелинейно-оптических свойств нанокомпозитов необходимо изменить ряд параметров синтеза. Во-первых, необходимо использовать более термоустойчивую матрицу, что достигается применением сополимеров. Во-вторых, для увеличения светопропускной способности требуется снижение концентрации дисперсной фазы минимум на один порядок до значений 0,01 % и ниже.

Таким образом, разработан способ получения нанокомпозитов путем гетерофазной полимеризации мономера на синтезированных ранее наночастицах в общем растворителе. Показано, что синтезированные композиты на основе ПБМА, содержащие ОСФ, проявляют нелинейно-оптические свойства. Определены параметры синтеза нанокомпозитов на основе полиакрилатов с введенным магнетитом, проявляющих нелинейно-оптические свойства.

Список литературы

1. Дзюба В.П., Краснок А.Е., Кульчин Ю.Н. Нелинейность показателя преломления диэлектрических нанокомпозитов в слабых оптических полях // ПЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 21. – С. 1–9.
2. Нелинейно-оптические свойства гетерогенных жидких нанофазных композитов на основе широкозонных наночастиц Al_2O_3 / Ю.Н. Кульчин, А.В. Щербаков, В.П. Дзюба [и др.] // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38, вып. 2. – С. 154–162.
3. Кульчин Ю.Н., Дзюба В.П., Щербаков А.В. Взаимодействие коллинеарных световых пучков с разными длинами волн в гетерогенном жидконанофазном композите // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 14. – С. 1–7.
4. Nonlinear optical characteristic of nanocomposites of ZnO–TiO₂–SiO₂ / Bindu Kriashnan, Litty Irimpan, P. Nampoori, P. Radhakrishnan // Optical Materials. – 2008. – Vol. 31, Is. 2. – P. 361.
5. Сидров А.И., Виноградова О.П., Бандюк О.В. / Особенности нелинейно-оптического отклика композитных сред на основе наноструктур с поглощающим ядром и металлической оболочкой вблизи плазменного резонанса // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, вып. 6. – С. 70–75.

Получено 20.06.2012