

# Спонтанное и вынужденное излучения полимерных тонкопленочных структур в присутствии паров нитротолуола

Ш.Т.Бердыбаева, Е.Н.Тельминов, Т.А.Солодова,  
Е.Н.Никонова, Л.Г.Самсонова, Т.Н.Копылова

*Изучены особенности спонтанного и вынужденного излучений полифлуоренов, поливинилкарбазола и низкомолекулярных электронодонорных соединений, допированных в различные материалы, в присутствии паров нитротолуола. Реализован лазерный режим в планарных тонкопленочных волноводах. Представлена динамика интенсивностей спектров генерации тонкопленочного оптического химического сенсора. Показано, что время отклика сенсора в лазерном режиме (время до уменьшения интенсивности генерации на 50% от начального уровня) составляет 30 с.*

**Ключевые слова:** люминесценция, тушение люминесценции, лазерная генерация, молекулярный сенсор, аналит, нитросоединения.

## 1. Введение

Интерес исследователей к созданию простых и надежных химических сенсоров обусловлен большой потребностью в сигнальных устройствах, используемых в системах безопасности, для управления технологическими процессами, при мониторинге окружающей среды и в ряде других случаев.

Существует множество видов химических сенсоров, однако большинство из них требует прямого электрического контакта с сенсорным слоем или нагрева чувствительного материала в присутствии аналита. Эти недостатки можно преодолеть с помощью интегрально-оптических молекулярных химических сенсоров, которые работают в режиме люминесценции и обеспечивают высокую чувствительность [1]. Они имеют ряд преимуществ перед другими типами сенсоров, хотя тоже несвободны от некоторых недостатков, например от перекрестного влияния аналитов на молекулы-распознаватели и от необходимости использования нескольких сенсоров на один и тот же аналит для обеспечения большого динамического диапазона детектирования. Основными достоинствами таких приборов являются их простота и низкая себестоимость, широкие возможности выбора сенсорных материалов на различные аналиты и условий использования, отсутствие необходимости нагрева и прямого электрического контакта с сенсорным слоем, что позволяет применять их во взрывоопасной атмосфере.

Среди многочисленных химических соединений, загрязняющих окружающую среду, значительное место занимают ароматические нитросоединения, многие из которых входят в состав взрывчатых веществ. Для обнаружения последних используются всевозможные физические методы [2]. Чувствительным и сравнительно недоро-

гим является метод, основанный на тушении люминесценции органических молекул при их взаимодействии с молекулами нитротолуолов, которые обладают сильными электроноакцепторными свойствами. При контакте с органической молекулой, находящейся в электронно-возбужденном состоянии и обладающей электронодонорными свойствами, образуется короткоживущий (несколько наносекунд) комплекс с сильным переносом электронной плотности в сторону нитросоединения. В результате такого взаимодействия органическая молекула безызлучательно переходит в основное электронное состояние. В целом, наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции. В ряде работ [1, 3, 4] этот принцип положен в основу создания сенсоров для обнаружения паров нитротолуолов.

Для расширения динамического диапазона и увеличения чувствительности оптических химических сенсоров в последнее время все большее внимание уделяется применению тонкопленочных органических лазерно-активных сред. Так, переход от люминесцентного режима к пороговому режиму вынужденного излучения позволяет повысить чувствительность устройства в среднем на два порядка [3–5]. В пороговом режиме генерации интенсивность излучения тонкопленочного элемента зависит от изменения химического состава окружающей его среды и при наличии небольшого количества вещества, вызывающего тушение люминесценции, может привести к полной срыву лазерной генерации.

Целью настоящей работы является демонстрация возможности создания недорогого и эффективного оптического химического сенсора для обнаружения паров ароматических нитросоединений на основе органических соединений, функционирующего в режиме лазерной генерации с низким порогом при использовании метода тушения люминесценции органических соединений.

## 2. Объекты и методы исследования

Известно, что полифлуорен является чувствительным флуорофором, который используется в сенсорных структурах, предназначенных для обнаружения нитросоедине-

Ш.Т.Бердыбаева, Е.Н.Тельминов, Т.А.Солодова, Е.Н.Никонова, Л.Г.Самсонова, Т.Н.Копылова. Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: sheirn@mail.ru, telminov@ngs.ru

ний [5–9]. В настоящей работе для исследований были выбраны полифлуорены ADS129, ADS229 (American Dye Source, Inc.), генерирующие излучение в синем диапазоне спектра [10] и имеющие различные фиксированные концевые группы. Для их возбуждения удобно использовать третью гармонику излучения YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера, т. к. выбранные соединения имеют полосы поглощения вблизи ее длины волны ( $\lambda = 355$  нм). Отметим, что для детектирования нитроароматических соединений применялся также полимер PIM-1 [11]. Однако он имеет полосу поглощения на длине волны 425 нм, что требует использования для возбуждения параметрического генератора, накачиваемого излучением YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера. Все это усложняет практическое применение этого полимера.

Для сравнения результатов исследований тушения люминесценции полифлуоренов на различных подложках в присутствии паров нитротолуола были дополнительно исследованы соединения, широко применяемые в органической электронике: PVK (поливинилкарбазол), имеющий хорошую чувствительность к нитротолуолу [6], а также низкомолекулярные электронодонорные соединения TPD ((N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенил-1,1'-бифенил-4,4'-диамин), NPD (N,N-бис(нафтален-1-ил)-N,N-бис(фенил)бензидин). Структуры флуорофоров представлены на рис. 1. В качестве аналита использовался паранитротолуол (NT).

Спектральные свойства соединений (электронные спектры поглощения и спектры люминесценции) и кинетика затухания люминесценции исследовались с помощью спектрофотометра CM2203 (SOLAR).

Подложками для флуорофоров служили пластины для тонкослойной хроматографии «Sorbfill» (Sf), метилцеллюлоза (сформированная в виде таблеток), микро-

локна полипропилена и вискозы, скрепленные в виде холста. Два последних материала использовались в работе [12] при создании сенсорных устройств. Для изготовления образцов соединения растворяли в хлороформе (концентрация  $3 \times 10^{-3}$  М), затем 50 мкл раствора наносили на приготовленные подложки и сушили в течение суток при комнатной температуре.

Исследования тушения люминесценции проводились по следующей методике: на дно кварцевой кюветы с размерами  $1 \times 1$  см помещалось небольшое количество аналита (NT), кювета закрывалась крышкой и оставалась в покое некоторое время для насыщения свободного пространства парами аналита. Затем в кювету быстро помещался приготовленный образец с сенсорным соединением, и сразу же начиналась регистрация кинетики интенсивности излучения на длине волны максимума спектра люминесценции. Кинетику люминесценции записывали в течение 5 мин.

Для реализации работы сенсора в лазерном режиме необходимо обеспечить распределенную обратную связь (РОС) [11] или волноводный режим излучения [13]. При создании РОС в тонкопленочных структурах требуются высокотехнологичные условия с использованием электронно-лучевой литографии. Создание планарных волноводов технологически дешевле и проще, причем необходимо всего два условия: показатель преломления активного слоя ( $n_{al}$ ) должен быть больше показателей преломления подложки ( $n_{sub}$ ) и воздуха ( $n_{air}$ ), т. е.

$$n_{al} > n_{sub}, \quad (1)$$

$$n_{al} > n_{air}. \quad (2)$$

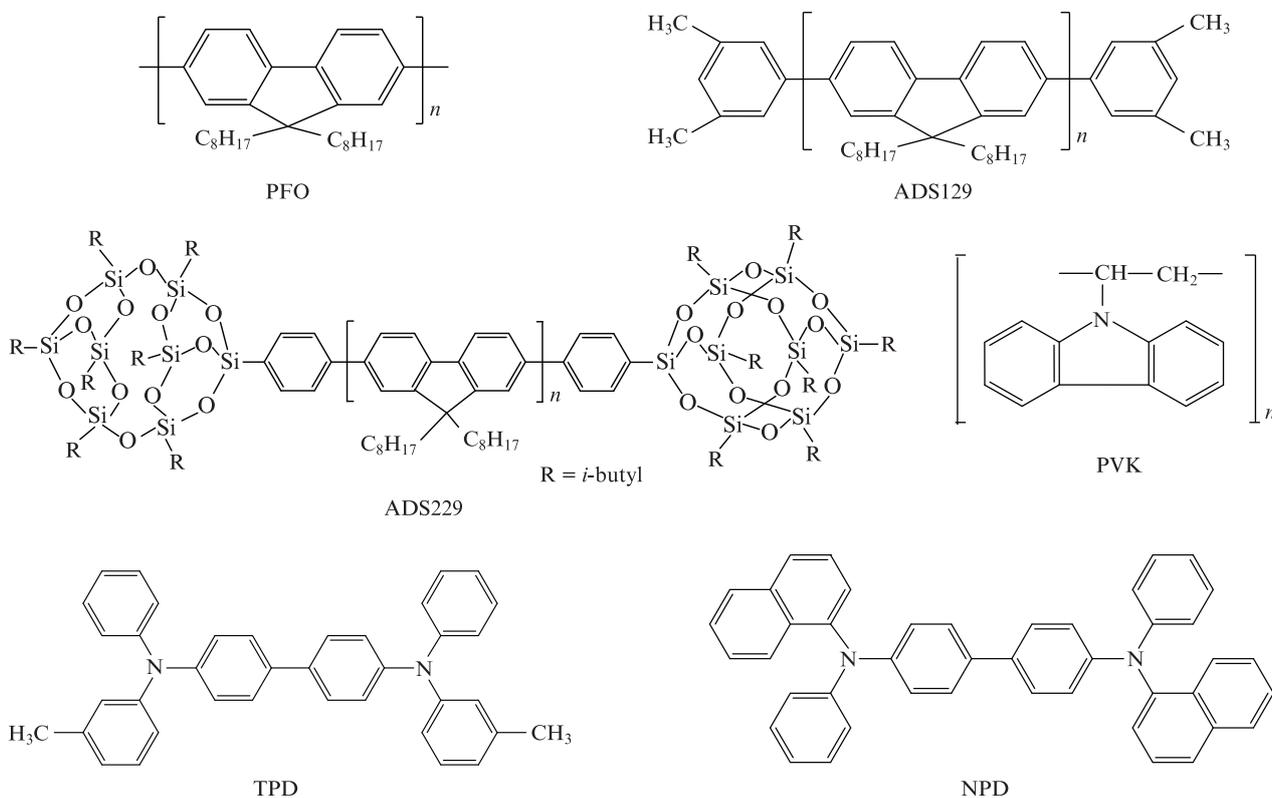


Рис. 1. Структуры молекул-флуорофоров PFO, ADS129, ADS229 (полифлуорены), PVK (поливинилкарбазол), TPD ((N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенил-1,1'-бифенил-4,4'-диамин), NPD (N,N-бис(нафтален-1-ил)-N,N-бис(фенил)бензидин).

При этом благодаря полному внутреннему отражению легко реализуется режим бегущей волны. В работе [14] продемонстрирован положительный эффект (снижение порога генерации и увеличение КПД) нанесения дополнительного слоя из гидрализованного тетраэтоксисилана, показатель преломления которого  $n = 1.44$  [15]. В настоящей работе для улучшения волноводных свойств тонкопленочных структур с ADS129, ADS229 ( $n \approx 1.78$  [16]) на поверхность стеклянной подложки ( $n = 1.5$ ) наносился такой же слой, дополнительно выравнивающий поверхность стеклянной подложки.

Наиболее простым методом формирования таких тонкопленочных лазерных структур является метод последовательного центрифугирования (spin-coating). Для создания тонкопленочных образцов выбранные флуорофоры растворяли в хлороформе и толуоле в концентрации  $10^{-3}$  М, полученные растворы наносили на предметные стекла для микроскопии, на которые предварительно методом центрифугирования был нанесен слой гидрализованного тетраэтоксисилана [14]. Таким образом, исследуемый образец тонкопленочной структуры представлял собой трехслойный элемент, состоящий из стеклянной подложки, дополнительного слоя, улучшающего оптические волноводные свойства, и сенсорного полимерного слоя (рис.2).

Для исследования генерационных характеристик пленка сенсора помещалась в кювету и продувалась аргоном в течение 3 мин. Затем регистрировался спектр генерации

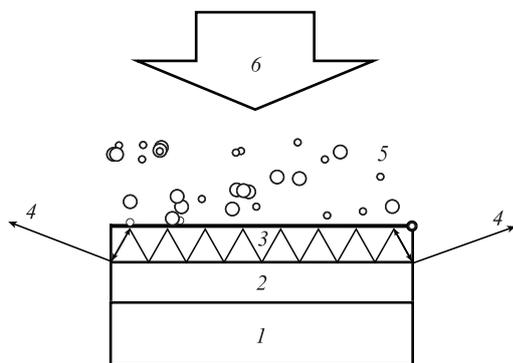


Рис.2. Схема конструкции фотовозбуждаемого лазерного интегрально-оптического сенсора:

1 – прозрачная подложка; 2 – адгезионный слой; 3 – лазерно-активная среда; 4 – выходное лазерное излучение; 5 – воздух + анализит; 6 – излучение источника накачки.

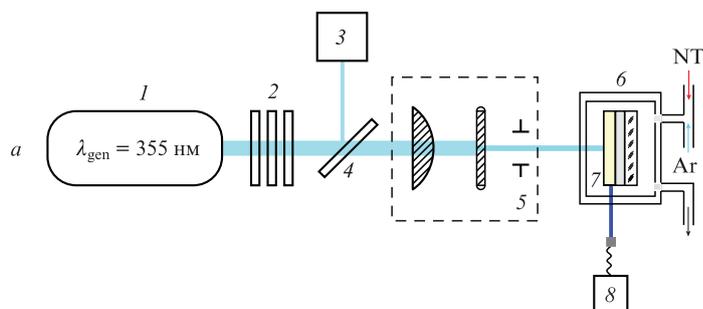


Рис.3. Схема установки для измерения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик излучения (а) и фотография газовой кюветы (б):

1 – YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазер ( $\lambda = 355$  нм); 2 – система неселективных светофильтров; 3 – измеритель энергии Gentec EO ED-100A-UV; 4 – светоделительная пластина; 5 – оптическая система, формирующая пучок накачки; 6 – газовая кювета; 7 – исследуемый тонкопленочный образец; 8 – спектрометр AvaSpec-2048.

образца, после чего в кювету добавлялись пары анализита. Регистрация интенсивности генерации проводилась в течение 30 с после добавления паров NT. Насыщенные пары нитротолуола получали путем выдержки порошка NT в закрытом сосуде в течение суток при комнатной температуре (295 К). Концентрация насыщенных паров составляла  $\sim 100$  ppbv [17].

На рис.3 представлена схема экспериментальной установки для измерения спектрально-люминесцентных и генерационных хаоактеристик. Накачка образцов осуществлялась третьей гармоникой излучения ( $\lambda = 355$  нм) YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера, спектры генерации регистрировались с помощью спектрометра AvaSpec-2048.

### 3. Результаты и их обсуждение

Изменения интенсивностей излучения флуорофоров, нанесенных на Sf-подложки, при воздействии паров NT представлены на рис.4. Аналогичные кривые получены для подложек из других материалов. Степень тушения люминесценции, определяемая как  $1 - I/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  – интенсивности люминесценции после воздействия «тушителя» и в начальный момент времени соответственно, зависит от природы сенсора. Так, в парах NT наблюдается резкое падение интенсивности излучения всех исследованных флуорофоров.

Результаты эксперимента приведены в табл.1. Все использованные в работе флуорофоры имеют хороший сенсорный отклик на пары NT. Что касается материала подложки, то из четырех, предложенных здесь, в среднем эффект выше при использовании Sf-подложек.

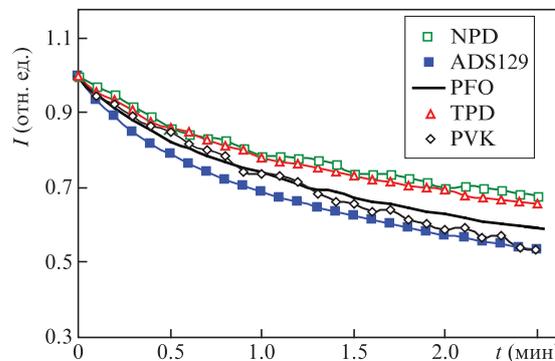


Рис.4. Кинетика люминесценции исследованных флуорофоров на Sf-подложке при воздействии паров NT.



Табл.1. Степень тушения люминесценции (в %) исследуемых образцов на различных подложках при взаимодействии с парами нитротолуола в течение 2 мин.

Флуорофор	Sf-подложка	Микро-волокна полипропилена	Микро-волокна вискозы	Метилцеллюлоза
ADS129	43	14	25	31
PVK	41	9	19	19
PFO	37	19	17	19
NPD	30	15	30	7
TPD	30	9	21	14

Максимальную степень тушения люминесценции (43%) при воздействии NT в течение 2 мин показал образец с ADS129 на Sf-подложке. Степени тушения люминесценции остальных флуорофоров на подложке из этого материала также велики – более 30%.

Таким образом, при воздействии паров NT сенсорные свойства проявляют все исследованные органические флуорофоры: с эффективностью 30%–40% – на поверхности Sf-подложки, 20%–30% – на поверхности из микроволокон вискозы, 10%–20% – на поверхности из микроволокон полипропилена и 10%–30% – на поверхности метилцеллюлозы. Спектры генерации в пленках ADS129 при воздействии паров NT представлены на рис.5. Видно, что если пленка получена из раствора в толуоле, то длина волны генерации сдвигается в коротковолновую область спектра ( $\lambda_{\text{las}} = 447$  нм) по отношению к длине волны генерации ( $\lambda_{\text{las}} = 466$  нм) в пленке, полученной из раствора в хлороформе, при пороговых интенсивностях излучения накачки 200 и 80 кВт/см<sup>2</sup> соответственно.

Чувствительность сенсоров была различной. В случае пленки ADS129, полученной из раствора в толуоле, интенсивность генерации при взаимодействии с аналитом снижалась на 25% с последующим восстановлением до 84% (рис.5). Интенсивность генерации образца ADS129, полученного из раствора в хлороформе, после воздействия паров NT составляла 50% от начального значения, а «восстановленная» интенсивность генерации – 80% от исходной интенсивности. Такое уменьшение интенсивности генерации в образце с ADS129, полученном из раствора в хлороформе, после воздействия NT регистрировалось в течение 30 с, что существенно меньше результатов исследований люминесцентных характеристик ор-

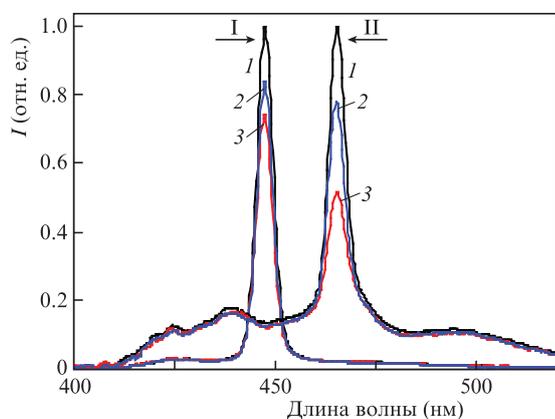


Рис.5. Спектры генерации в пленках ADS129 на стеклянной подложке: (I, II – пленки, полученные из раствора в толуоле и хлороформе соответственно): 1 – после продувки аргоном, 2 – после добавления NT, 3 – после повторной продувки аргоном.

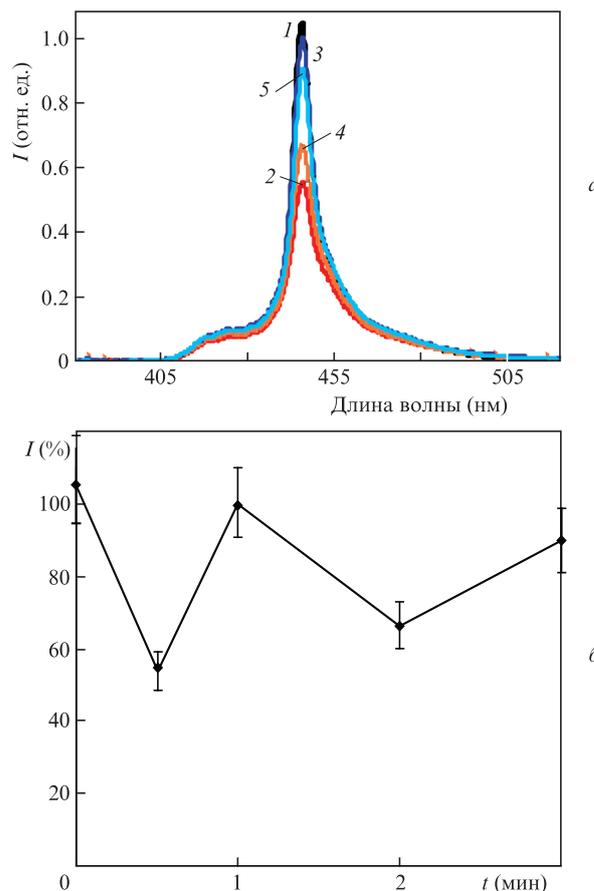


Рис.6. Спектры генерации ADS229 в пленках, полученных из раствора в толуоле, после последовательных продувок кюветы аргоном и воздействий на пленки паров NT: 1 – ADS229 + Ag (1-я продувка), 2 – ADS229 + NT (1-е воздействие, 30 с), 3 – ADS229 + Ag (2-я продувка, 1 мин), 4 – ADS229 + NT (2-е воздействие, 30 с), 5 – ADS229 + Ag (3-я продувка, 1 мин) (а); б – динамика изменения интенсивности генерации во времени.

ганических флуорофоров, нанесенных на различные подложки, где степень тушения люминесценции образца исследуемого флуорофора составила 43% после 2 мин воздействия паров NT.

Максимальная длина волны генерации полимера ADS229 в пленке, полученной из раствора в толуоле, составила 447 нм при интенсивности излучения накачки 140 кВт/см<sup>2</sup>. На рис.6 показано относительное восстановление интенсивности генерации ADS229 в пленке при ее взаимодействии с NT.

Для исследования степени восстановления пленок после воздействия паров NT через кювету в течение 1 мин продувался аргон, после чего чувствительность исследуемых образцов восстанавливалась. Интенсивность генерации уменьшалась на 46% при первом добавлении аналита в кювету с пленкой, а затем она восстанавливалась до первоначального уровня. После повторного воздействия паров аналита интенсивность генерации уменьшалась до 66% с дальнейшим восстановлением до 90% от ее начального уровня.

#### 4. Заключение

В работе исследованы сенсорные характеристики трех полимеров (ADS129, ADS229, PVK) и двух соединений из семейства фениламинов на присутствие паров нитро-

луола. Чувствительные материалы наносились на различные подложки. В режиме спонтанного излучения флуорофоров все соединения демонстрировали хороший сенсорный отклик на присутствие паров NT в окружающей атмосфере. Наиболее сильный отклик показал образец ADS129 на Sf-подложке (падение интенсивности флуоресценции на 43% в течение 2 мин).

Сформирована тонкопленочная структура планарного волновода и получена генерация в полимерных соединениях ADS129 и ADS229 при возбуждении третьей гармоникой излучения YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 335$  нм). Исследованы характеристики сенсора ADS229 на пары NT при их циклическом воздействии на пленки в режиме лазерной генерации. В этом режиме время отклика сенсора значительно меньше (30 с), чем в режиме люминесценции (2 мин), а уменьшение интенсивностей спектров составило 50% и 43% соответственно.

В работе показано, что волноводный лазер в простой планарной геометрии с использованием дополнительного слоя, улучшающего оптические волноводные свойства, имеет низкий порог генерации и быстро реагирует на присутствие NT. Активные соединения являются коммерчески доступными полифлуоренами, хорошо поглощают излучение третьей гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера. Кроме того, применение предметных стекол для микроскопии в качестве подложек и использование метода последовательного центрифугирования значительно снижает стоимость конструкции устройства.

Исследование сенсорных свойств поддержано РФФИ (проект № 20-32-90113), исследование генерационных

свойств поддержано Программой повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект № 8.2.22.2020).

1. Зырянов Г.В., Копчук Д.С. *Успехи химии*, **9**, 783 (2014).
2. Другов Ю.С., Родин А.А. *Мониторинг органических загрязнений природной среды: практическое руководство* (М.: БИНОМ, 2013).
3. Rose A., Zhu Z., Madigan C.F., et al. *Nature*, **434**, 876 (2005).
4. Gillanders R.N., Campbell I.A., Chen F., Morawska P.O., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Opt. Laser Technol.*, **1**, 130 (2016).
5. Richardson S., Barcena H.S., Turnbull G.A., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 063305 (2009).
6. Wang Y., Yang Y., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **554**, 103 (2012).
7. Gillanders R.N., Glackin J.M.E., Campbell I.A., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Opt. Laser Technol.*, **1**, 323 (2018).
8. Yang Y., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2093 (2010).
9. Gillanders R.N., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **245**, 334 (2017).
10. Потарская М.Ю., Ивановов В.А., Гадиров Р.М., Солодова Т.А., Тельминов Е.Н., Понявина Е.Н. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **56**, 75 (2013).
11. Wang Y., Neil B.M., Kadhum J.M., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Sensors*, **11**, 2478 (2011).
12. Баранова А.А. Канд. дис. (Томск, ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016).
13. Telminov E.N., Nikonova E.N., Solodova T.A., Kopylova T.N., et al. *Rus. Phys. J.*, **61**, 2293 (2019).
14. Тельминов Е.Н. и др. Патент на изобретение РФ № 2666181 С2. Приоритет от 21.12.2016.
15. Данилюк А.Ф., Кононов С.А., Кравченко Е.А., Онучин А.П. *УФН*, **185**, 540 (2015) [*Phys. Usp.*, **58**, 503 (2015)].
16. Wang X.H., Grell M., Lane P.A., Bradley D.C. *Synthetic Metals*, **119**, 535 (2001).
17. Moor D.S. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2499 (2004).