

07

Исследование фоторефрактивных свойств наноструктурированных органических материалов, сенсibilизированных фуллеренами и нанотрубками

© Н.В. Каманина, С.В. Серов, В.П. Савинов

ФГУП „НПК ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург
E-mail: nvkamanina@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 августа 2009 г.

Кратко рассмотрен вопрос о существенном увеличении светоиндуцированного изменения показателя преломления, нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка в органических материалах на основе полиимидов, пиридинов и пролинолов при введении в данные органические матрицы фуллеренов и/или углеродных нанотрубок. Акцент сделан на доминирующее влияние углеродных нанотрубок. Установлено, что указанные фоторефрактивные параметры, исследованные по схеме четырехволнового смешения, близки по своим значениям к аналогичным параметрам объемных кремниевых материалов. Результаты работы могут быть востребованы при разработке тонкопленочных нелинейных фильтров, тонких дифракционных решеток с пассивной записью информации, для оптической адресации модуляторов света, в медицинской и дисплейной технике при создании прототипа 3D-среды.

После открытия фуллеренов (1985 г.) и углеродных нанотрубок (1991 г.) многие исследовательские научные группы приступили к поиску эффектов и свойств наноструктурированных материалов, в том числе органических, что определяет эффективность появления новых перспективных научных направлений и оптимальных сфер практического применения данных систем [1,2]. Стоит сказать, что при изучении фоторефрактивных свойств органических материалов и механизмов, ответственных за данные процессы, основными преимуществами использования фуллеренов для сенсibilизации органических материалов является уникальная схема энергетических уровней и довольно высокое сродство к электрону. В случае использования углеродных нанотрубок

не последнюю роль играют их высокая проводимость и разнообразие механизмов, ответственных за перенос заряда. Формирование безбарьерного пути переноса, повышенного дипольного момента и локальной поляризуемости единицы объема наноструктурированной органической среды при доминировании межмолекулярного комплексообразования (внутримолекулярный донор—молекула фуллерена) перед внутримолекулярным (внутримолекулярный донор—внутримолекулярный акцептор) было показано нами ранее для ряда органических матриц в работах [3,4]. В данном исследовании, при обращении к сенсбилизации органических материалов углеродными нанотрубками, необходимо учитывать целый комплекс возможных механизмов переноса заряда: вдоль нанотрубки, поперек нанотрубки, между нанотрубками, внутри нанотрубки, если она многослойная, между органической молекулой и нанотрубкой, а также между донором и акцептором самой матричной органической молекулы. Возможная схема такого переноса заряда показана на рис. 1.

В данной работе с использованием схемы четырехволнового смешения, аналогичной описанной в работе [4], были исследованы фоторефрактивные свойства ряда органических структур, сенсбилизированных фуллеренами и нанотрубками. Данная лазерная схема позволяет по проявляемым дифракционным откликам изучить динамику светоиндуцированного изменения показателя преломления, вычислить значения нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка — кубичной нелинейности, увеличение последнего параметра характеризует изменение локальной поляризуемости единицы объема среды, а значит, и изменение макрополяризации системы в целом. Эксперименты проводились в условиях дифракции Рамана—Ната, на пространственных частотах 100 и 150 mm^{-1} , плотность энергии записи тонких дифракционных решеток варьировалась в диапазоне 0.1–0.5 J/m^2 . В качестве объектов исследования были выбраны органические композиции из ряда полиимидов (PI), пролинолов и пиридинов (NPP — структура *N*-(4-нитрофенил)-(L)-пролинол; PNP — структура 2-(*N*-пролинол)-5-нитропиридин; COANP — структура 2-циклооктиламин-5-нитропиридин). Толщина структур была 2–4 μm . В качестве сенсбилизаторов использовались фуллерены C_{60} и C_{70} , а также углеродные нанотрубки. Коммерчески доступные фуллерены и нанотрубки были куплены в компании Alfa Aesar (Каталог Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany). Количество вводимых наносенсби-

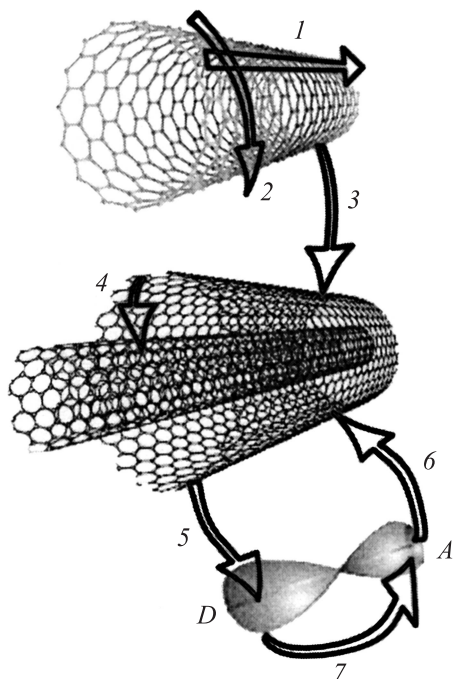


Рис. 1. Возможные пути переноса заряда в системе органическая молекула—нанотрубка: 1 — вдоль самой нанотрубки, 2 — поперек нанотрубки, 3 — между нанотрубками, 4 — внутри нанотрубки, 5 — между нанотрубкой и органической молекулой, если сродство к электрону акцептора последней выше, чем у нанотрубки, 6 — между нанотрубкой и органической молекулой, если сродство к электрону акцептора последней ниже, чем у нанотрубки, 7 — между донором и акцептором самой матричной органической молекулы.

затов варьировалось в диапазоне 0.1–5 wt.% для фуллеренов и менее 0.1 wt.% для нанотрубок.

В таблице приведены основные результаты работы в сравнении с предыдущими исследованиями [4–8]. Анализируя данные таблицы, для ряда органических систем можно сделать вывод, что введение фуллеренов как активных акцепторов электронов существенно влияет на процесс переноса заряда в условиях, когда межмолекулярное взаимодей-

Сравнительные данные светоиндуцированного изменения показателя преломления в ряде органических систем с фуллеренами и нанотрубками

Органическая структура	Содержание сенсibilизатора, wt.%	Длина волны облучения, nm	Плотность энергии записи, $J \cdot m^{-2}$	Пространственная частота, mm^{-1}	Длительность лазерного импульса, ns	Светоиндуцированное изменение показателя преломления, Δn	Ссылка
NPP*	0	532	0.3	100	20	$0.65 \cdot 10^{-3}$	Настоящая работа
NPP + C ₆₀	1	532	0.3	100	20	$1.65 \cdot 10^{-3}$	То же
NPP + C ₇₀	1	532	0.3	100	20	$1.2 \cdot 10^{-3}$	» »
PNP	0	532	0.3	100	20	*	» »
PNP + C ₆₀	1	532	0.3	100	20	$0.8 \cdot 10^{-3}$	» »
PI	0	532	0.6	90–100	10–20	$10^{-4} - 10^{-5}$	[5]
PI + краситель малахитовый зеленый	0.2	532	0.5–0.6	90–100	10–20	$2.87 \cdot 10^{-4}$	[4]
PI + C ₆₀	0.2	532	0.5–0.6	90–100	10–20	$4.2 \cdot 10^{-3}$	[5]
PI + C ₇₀	0.2	532	0.6	90–100	10–20	$4.68 \cdot 10^{-3}$	[5]
PI + C ₇₀	0.5	532	0.6	90–100	10–20	$4.87 \cdot 10^{-3}$	[5]

Письма в ЖТФ, 2010, том 36, вып. 1

Продолжение таблицы

Органическая структура	Содержание сенсibilизатора, wt.%	Длина волны облучения, nm	Плотность энергии записи, $J \cdot m^{-2}$	Пространственная частота, mm^{-1}	Длительность лазерного импульса, ns	Светоиндуцированное изменение показателя преломления, Δn	Ссылка
PI + нанотрубки	0.1	532	0.5–0.8	90–100	10–20	$5.7 \cdot 10^{-3}$	[5]
PI + нанотрубки	0.05	532	0.3	150	20	$4.5 \cdot 10^{-3}$	Наст. р.
PI + нанотрубки	0.07	532	0.3	150	20	$5.0 \cdot 10^{-3}$	» »
PI + нанотрубки	0.1	532	0.3	150	20	$5.5 \cdot 10^{-3}$	» »
COANP	0	532	0.9	90–100	10–20	10^{-5}	[6]
COANP + краситель TCNQ**	0.1	676	$2.2 W \cdot cm^{-2}$	–	–	$2 \cdot 10^{-5}$	[7]
COANP + C ₆₀	5	532	0.9	90–100	10–20	$6.21 \cdot 10^{-3}$	[8]
COANP + C ₇₀	5	532	0.9	90–100	10–20	$6.89 \cdot 10^{-3}$	[6]

Примечание. * При данной плотности энергии записи дифракционная эффективность в чистой системе PNP не зарегистрирована.

** Краситель TCNQ — 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane.

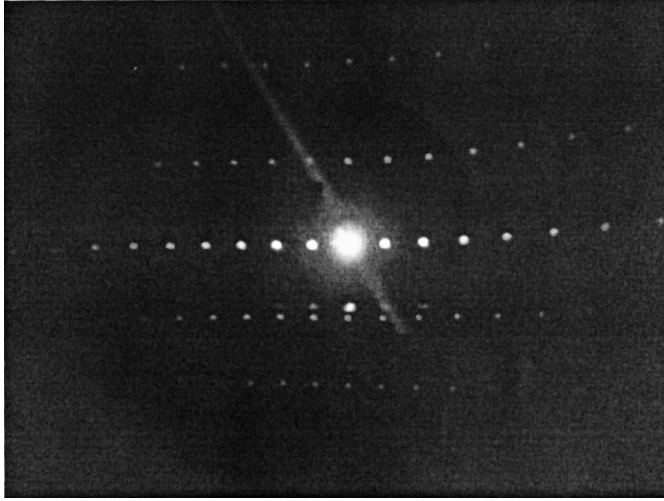


Рис. 2. Дифракционная картина, полученная на полиимидной пленке с углеродными нанотрубками.

ствие доминирует над внутримолекулярным. Действительно, сродство к электрону акцепторного фрагмента, например, полиимидных систем, близко к $1.1\text{--}1.4\text{ eV}$, систем на основе пиридинов — к $0.4\text{--}0.5\text{ eV}$, что в $2.5\text{--}5$ раз меньше, чем у фуллеренов ($2.6\text{--}2.7\text{ eV}$). Перераспределение электронной плотности в процессе записи в наноструктурированных материалах изменяет показатель преломления матричной системы на порядок и более, приводят к формированию четкой дифракционной картины, распределение порядков которой показано на рис. 2. При этом диффузия носителей из светлой области в темную при лазерной записи интерференционной картины происходит не по двум, а по трем координатам, что видно по отличию в распределении порядков дифракции по горизонтальной и вертикальной осям. То есть смещение решетки происходит не в 2D-, а в 3D-среде, сформированной при наноструктурировании. Кроме того, из данных таблицы видно, что введение нанотрубок вызывает практически аналогичное изменение рефрактивных параметров при меньшем процентном содержании наносенсибилизатора (нанотрубок по сравнению с фуллеренами) и при обл-

чений систем на более высоких пространственных частотах (150 mm^{-1} по сравнению с $90\text{--}100 \text{ mm}^{-1}$). То есть возможность реализации целого ряда механизмов, ответственных за токоперенос носителей в системе с нанотрубками, по-видимому, вполне приемлема и соответствует моделируемой ситуации, показанной на рис. 1. Полученные результаты позволили провести расчеты нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка для всех исследованных систем по методике, описанной в работе [9]. Установлено, что данные нелинейные параметры, а именно нелинейная рефракция n_2 и кубичная нелинейность $\chi^{(3)}$, находятся в диапазоне значений $10^{-10}\text{--}10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ и $10^{-10}\text{--}10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ соответственно. Заметим, что, как показано ранее в публикации [9], существенно более низкие значения нелинейных параметров проявляют классические неорганические нелинейные объемные среды, в том числе ниобат лития, а аналогичные нелинейные параметры достигаются у объемных кремниевых структур.

Таким образом, исследованные наноструктурированные органические тонкопленочные материалы по проявлению нелинейной рефракции и нелинейной восприимчивости третьего порядка вполне конкурентоспособны с объемными твердотельными матрицами на основе кремния и могут найти применение в решении проблемы поиска и изучения 3D-сред, необходимых в телекоммуникационных, лазерных и дисплейных комплексных схемах, а также для ряда задач солнечной энергетики и хранения и тестирования газов.

Работа выполнена в научном отделе „Фотофизика сред с нанообъектами“ при финансовой поддержке ФГУП „НПК ГОИ им. С.И. Вавилова“, частичной поддержке гранта РФФИ № 08-02-00966 (2008–2010 гг.), а также гранта МНТЦ ИРР А-1484 (2007–2009 гг.). Работа была кратко представлена на International Symposium on Materials and Devices for Nonlinear Optics, France, 2009, РФФИ travel grant № 09-02-08138-з.

Список литературы

- [1] *Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 8. P. 4537–4554.
- [2] *Robertson J.* // Materialstoday. October 2004. P. 46–52.
- [3] *Каманина Н.В.* // УФН. 2005. Т. 175. N 4. С. 445–454.

- [4] *Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 486. P. 1-[1043]–11-[1053].
- [5] *Kamanina N.V., Uskokovic D.P.* // *Materials and Manufacturing Processes.* 2008. V. 23. P. 552–556.
- [6] *Kamanina N.V.* // *J. Optics A: Pure and Applied Optics.* 2001. V. 3. N 5. P. 321–325.
- [7] *Sutter K., Hulliger J., Günter P.* // *Sol. St. Commun.* 1990. V. 74. P. 867–870.
- [8] *Каманина Н.В., Шека Е.Ф.* // *Оптика и спектроскопия.* 2004. Т. 96. В. 4. С. 659–673.
- [9] *Ахманов С.А., Никитин С.Ф.* *Физическая оптика.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.