

Фотоэлектрические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные свойства полимерных композитов, включающих углеродные нанотрубки и цианиновые красители

© А.В. Ванников¹, А.Д. Гришина¹, А.С. Ларюшкин¹, Т.В. Кривенко¹, В.В. Савельев¹, R.W. Rychwalski²

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

² Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

E-mail: van@elchem.ac.ru

(Поступила в Редакцию 23 июля 2012 г.)

Изучено влияние добавок цианиновых красителей на фотоэлектрические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные свойства композита из поливинилкарбазола и закрытых одностенных углеродных нанотрубок. Установлено, что на эти характеристики оказывает влияние краситель, низшая незаполненная орбиталь которого лежит ниже уровня фотовозбужденной нанотрубки. При добавлении в композит такого красителя в 14 раз возрастает квантовая эффективность образования подвижных зарядов при действии лазера (1064 nm) в области поглощения нанотрубок. При добавлении красителя в композит восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ снижается, по-видимому вследствие противоположной ориентации диполей красителя и нанотрубки при адсорбции красителя на нанотрубке. Добавление красителя обеспечивает двукратное увеличение коэффициента двулучевого фоторефрактивного усиления лазерного луча длиной волны 1064 nm. Достигнуты значения коэффициента двулучевого фоторефрактивного усиления 120 cm^{-1} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00260) и Swedish Foundation for Strategic Research (SSF).

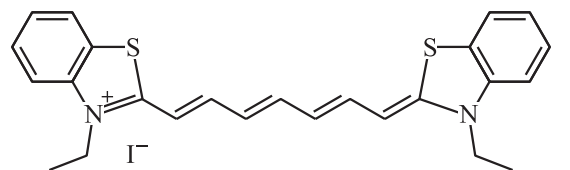
1. Введение

Настоящая работа продолжает направление по созданию фоторефрактивных (PR) материалов на основе полимеров с высокой температурой стеклования T_g . Высокая температура стеклования улучшает стабильность характеристик материала, но требует использования наноразмерных нелинейных оптических хромофоров, обладающих заметной нелинейностью третьего порядка [1]. При поливе полимерных слоев из раствора возникает хаотическое centrosymmetric распределение ориентаций дипольных моментов хромофоров любых размеров. В жестких полимерах приложенное постоянное электрическое поле E_0 не может изменить ориентацию хромофоров и обеспечить ориентационную поляризацию. Нелинейность второго порядка возникает при неcentrosymmetric распределении хромофоров. При хаотической ориентации хромофоров не равняется нулю объемная поляризуемость (восприимчивость) третьего порядка: $\chi^{(3)} = N\gamma f^4 \langle \cos^4 \xi \rangle$, поскольку среднее значение $\langle \cos^4 \xi \rangle = 1/5$. Здесь ξ — угол между главной осью хромофора и направлением поляризующего электрического поля, N — концентрация хромофоров, γ — молекулярная поляризуемость третьего порядка, $f = (n_0 + 2)/3$ — фактор Лоренца, n_0 — линейный коэффициент преломления.

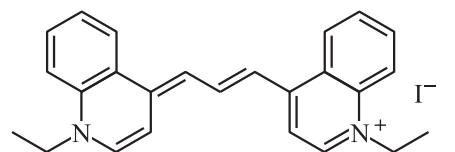
В работе рассмотрено влияние цианиновых красителей на фотоэлектрические, нелинейно-оптические и PR-свойства композита из поливинилкарбазола (PVK) и закрытых одностенных углеродных нанотрубок (single

wall carbon nanotubes — SWCNT). Как показано далее, SWCNT являются спектральными сенсбилизаторами полимерных композитов к области собственного поглощения. Это обеспечивает фотогенерацию носителей заряда и PR-чувствительность в ближней ИК-области вплоть до 2000 nm. Одновременно SWCNT являются нелинейными оптическими хромофорами третьего порядка.

Использованы два красителя, различающиеся положением HOMO–LUMO-уровней: 3,3'-диэтилтиатрикарбоданин иодид (Dye 1)



имеющий $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ nm}$, электрохимический потенциал восстановления $E_{\text{red}} = -0.78 \text{ V}$ и потенциал окисления $E_{\text{ox}} = 0.28 \text{ V}$ относительно насыщенного каломельного электрода (SCE), либо 1,1'-диэтил-4,4'-декарбоданин иодид (Dye 2)



для которого $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$, $E_{\text{red}} = -1.17 \text{ V}$ и $E_{\text{ox}} = 0.90 \text{ V}$. Поскольку уровень Ферми SCE отстоит

от вакуумного нулевого уровня на 4.64 eV [2], LUMO-уровни соответствуют 3.86 eV для Dye 1 и 3.47 eV для Dye 2.

2. Экспериментальная часть

Спектры электронного поглощения записывались на спектрофотометре „Shimadzu UV-3101PC“ в композициях, нанесенных на кварцевую пластину. Фотоэлектрические и PR-характеристики композитов измерялись при использовании Nd:YAG-лазера непрерывного действия, излучающего на длине волны 1064 nm. При получении композитов сначала SWCNT диспергировали в тетрагидрофуране (ТХФ) в течение 30 минут на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А. Затем добавляли краситель. Полученный раствор выдерживали в течение суток. После этого в дисперсионный раствор добавляли раствор PVK („Aldrich“, $M_w = 1.1 \cdot 10^6$, температура стеклования 200°C) в ТХФ, смешивали и вязкую смесь вновь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 min. Измерительные ячейки готовились следующим образом: сначала на электрод — стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO), — напыляли диэлектрическую пленку Al_2O_3 (ширина запрещенной зоны 6.3 eV) с целью снижения темнового тока. Затем сверху поливали раствор полимерной композиции и продолжительно высушивали при 60°C. После испарения растворителя сначала интерферометром измеряли толщину композита (толщина PR-слоя составляла 9.6–12 μm), затем по краю композита наносили polyvinylalcohol (PVA) для ограничения влияния кислорода. При измерении PR-свойств после этого к композиту прижимали верхнее стекло с электродом из ITO, покрытого тонкой пленкой PVA, адсорбирующей молекулярный кислород. Полученную ячейку спрессовывали под небольшим давлением при 60°C в течение 5 min. Затем образцы помещали в вакуумную камеру и хранили до проведения измерений.

Фотоэлектрические измерения проводили после определения PR-характеристик на тех же образцах. При этом верхний электрод удаляли, а в качестве второго электрода наносили непрозрачную серебряную пасту в область диаметром около 2.5 mm. Полимерный слой освещали одним лучом лазера со стороны прозрачного электрода из ITO.

Для измерения нелинейности третьего порядка была использована установка z-сканирования на основе импульсного фемтосекундного лазера, изготовленная аналогично [3].

3. Результаты и их обсуждение

Основные измерения фотоэлектрических и PR-свойств проведены в композитах из PVK, SWCNT (0.26 wt.%) и красителя (0.3 wt.%). Длинноволновая граница оптического поглощения Dye 1 лежит в области

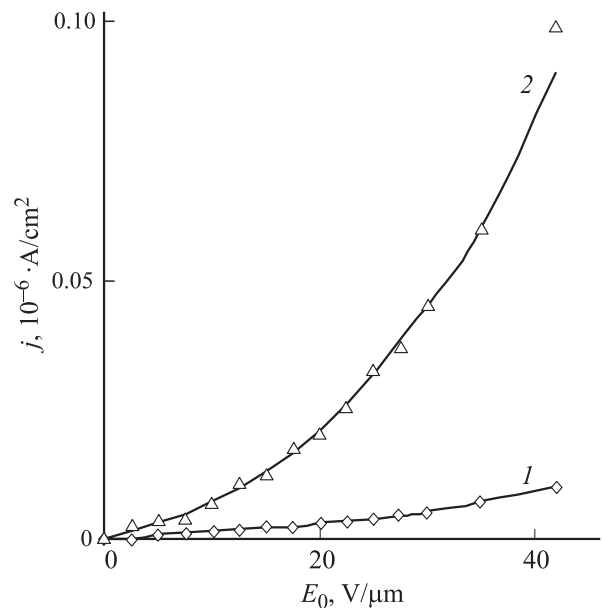


Рис. 1. Зависимости темнового тока j_d (1) и фототока j_{ph} (2) от приложенного поля E_0 в композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%)/Dye 1 (0.3 wt.%).

850 nm. Добавление этого красителя в раствор SWCNT не приводило к изменению оптического поглощения при 1064 nm, но собственное поглощение красителя снижалось почти вдвое в результате суточного выдерживания раствора в присутствии SWCNT, по-видимому в результате адсорбции красителя на нанотрубках.

3.1. Фотоэлектрические характеристики. Полевая зависимость квантовой эффективности образования подвижных носителей заряда оценивалась по зависимости фототока от приложенного электрического поля $j_{ph}(E)$ при интенсивности непрерывного излучения Nd:YAG-лазера $I_0 = 5.26 \text{ W}/\text{cm}^2$. Фототок оценивался по разности между токами, измеренными при освещении $j_{ph} + j_d$ и в темноте j_d . На рис. 1 приведены полевые зависимости стационарного фототока, т. е. фототока, полученного при достижении насыщения после включения лазера, и темнового тока, в композитах PVK/SWCNT (0.26 wt.%), содержащих Dye 1 (0.3 wt.%). Зависимость квантовой эффективности от приложенного поля $\varphi(E_0)$ рассчитывалась по фототоку $j_{ph}(E_0)$ с помощью формулы

$$\varphi(E_0) = j_{ph}(E_0)hv/e[I_0(1 - \exp(-\alpha_0 d))]. \quad (1)$$

Здесь значение $hv = 1240/1064 = 1.165 \text{ eV}$ ($hv/e = 1.165 \text{ V}$). Величина $(1 - \exp(-\alpha_0 d)) = (1 - 10^{-A}) = (1 - \exp(-2.3A))$ — доля энергии света, поглощенная в слое. Оптическая плотность при 1064 nm равна $A = 0.005$; следовательно, коэффициент оптического поглощения $\alpha = 2.3A/d = 9.6 \text{ cm}^{-1}$, толщина слоя $d = 0.0012 \text{ cm}$.

На рис. 2 приведены зависимости квантовой эффективности от приложенного поля в композите

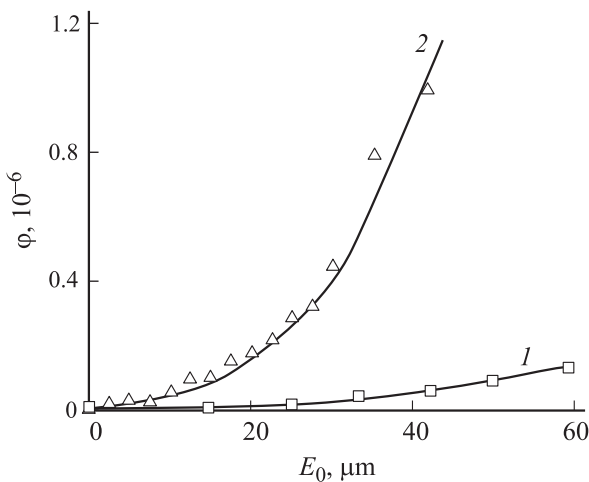


Рис. 2. Зависимости квантовой эффективности φ от приложенного поля E_0 в композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) (1) и в композите с дополнительно введенным Dye 1 (0.3 wt.%) (2).

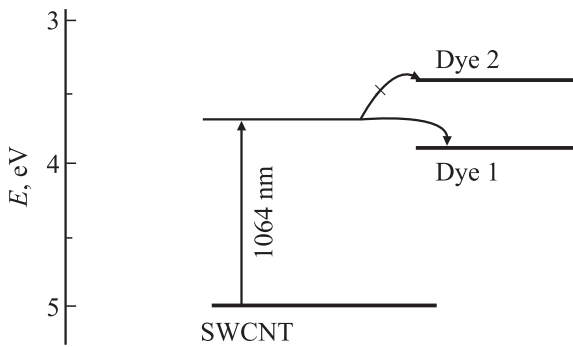


Рис. 3. Взаимное положение работы выхода SWCNT, возбужденного уровня SWCNT и LUMO Dye 1 и Dye 2.

PVK/SWCNT без красителя (кривая 1) и в присутствии Dye 1 (кривая 2). Видно, что введение в композит Dye 1 приводит к 14-кратному увеличению квантовой эффективности образования подвижных зарядов при действии света в области поглощения SWCNT при 1064 nm. Сплошные кривые на рис. 2 построены по уравнению Онзагера

$$\varphi(E_0) = \varphi_0 P(r_0, E_0),$$

рассчитанному до E_0^3 в композитах с красителем и до E_0^4 в композитах без красителя. Здесь φ_0 — квантовый выход термализованных электрон-дырочных пар с начальным радиусом разделения r_0 ; $P(r_0, E_0)$ — вероятность того, что заряды в парах избегают рекомбинации при радиусе разделения r_0 [4]:

$$P(r_0, E_0) = \exp(-r_c/r_0) \left\{ [1 + (r_c/r_0)(eE_0r_0/2kT) - (r_c/r_0)K_1(eE_0r_0/2kT)^2 + (r_c/r_0)K_2(eE_0r_0/2kT)^3 - (r_c/r_0)K_3(eE_0r_0/2kT)^4] \right\}, \quad (2)$$

где

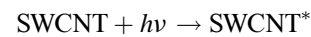
$$K_1 = [2 - (r_c/r_0)]/3,$$

$$K_2 = [1 - (r_c/r_0) + (r_c/r_0)^2/6]/2,$$

$$K_3 = [2 - 3(r_c/r_0) + (r_c/r_0)^2 - (r_c/r_0)^3/12]/15.$$

Сплошные кривые на рис. 2 построены по уравнению (2), рассчитанному до E_0^3 при $r_0 = 10.5 \text{ \AA}$ и $\varphi_0 = 0.5$ для композита PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%) (кривая 2) и расширенному до E_0^4 при $r_0 = 9.8 \text{ \AA}$ и $\varphi_0 = 0.08$ для композита PVK/SWCNT (0.26 wt.%) без красителя (кривая 1). В отличие от Dye 1 добавление в композит Dye 2 не приводит к увеличению квантовой эффективности композита из PVK и SWCNT.

Известно [5], что электропроводящие полимеры обволакивают SWCNT в композитных материалах, взаимодействуют с ними. Это приводит к значительному увеличению подвижности зарядов в полимере [5,6]. Увеличение фототока при добавлении Dye 1 можно объяснить тем, что при фотовозбуждении SWCNT



образуются геминальные пары $\text{PVK}^{+\bullet} \dots \text{SWCNT}^{-\bullet}$ по реакции *a*, которые либо частично распадаются на свободные заряды (реакция *b*), либо рекомбинируют по реакции *c*:

- a) $\text{PVK} + \text{SWCNT}^* \rightarrow \text{PVK}^{+\bullet} \dots \text{SWCNT}^{-\bullet}$,
- b) $\text{PVK}^{+\bullet} \dots \text{SWCNT}^{-\bullet} \rightarrow \text{PVK}^{+\bullet} + \text{SWCNT}^{-\bullet}$,
- c) $\text{PVK}^{+\bullet} \dots \text{SWCNT}^{-\bullet} \rightarrow \text{PVK} + \text{SWCNT}$,
- d) $\text{PVK}^{+\bullet} \dots \text{SWCNT}^{-\bullet} + \text{Dye 1} \rightarrow \text{PVK}^{+\bullet} + \text{SWCNT} + (\text{Dye 1})^{-\bullet}$.

В соответствии с общепринятыми представлениями Dye 1 играет роль суперсенситизатора, так как ограничивает (реакция *d*) протекание обратной реакции в геминальной паре (реакция *c*) путем перезахвата электрона с $\text{SWCNT}^{-\bullet}$.

На рис. 3 представлено взаимное положение работы выхода, возбужденного уровня SWCNT и LUMO Dye 1 и Dye 2. В экспериментальных работах при анализе энергетических уровней работу выхода SWCNT принимают, как правило, равной 5 eV [7]. На рис. 3 показано, что захват электрона красителем Dye 1 по реакции *d* является энергетически выгодным процессом. Из рис. 3 видно также, что Dye 2 не может обеспечить протекание в реакции *d*, так как этот процесс является активационным.

3.2. Нелинейные оптические свойства. Для измерения нелинейности третьего порядка была использована установка *z*-сканирования на основе импульсного фемтосекундного лазера. Схема установки представлена на рис. 4. Основными элементами установки являются импульсный фемтосекундный лазер Origami-10 (USA) (1), излучающий на длине волны $\lambda = 1030 \text{ nm}$. Лазерное

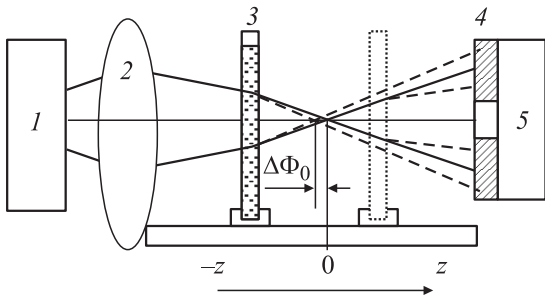


Рис. 4. Установка z -сканирования. 1 — фемтосекундный лазер (1030 nm), 2 — фокусирующая линза, 3 — перемещающийся образец, 4 — диафрагма с отверстием 1 mm, 5 — фотоприемник.

излучение модулировалось механическим прерывателем, помещенным в фокусе телескопа Кеплера с двукратным увеличением. Прерывателем служил вращающийся алюминиевый диск с двумя отверстиями: большое отверстие являлось рабочим (открывало лазерный луч), а отверстие маленького диаметра использовалось для синхронизации работы измерительной системы с вращением диска. Частота вращения прерывателя 50 Hz. Диаметр большого отверстия в прерывателе таков, что лазерный луч открывался на $\sim 470 \mu\text{s}$ со временем нарастания сигнала в начальный период около $10 \mu\text{s}$. Далее лазерный луч фокусировался линзой 2 с фокусным расстоянием 6.5 cm. Подвижный узел позволял перемещать образец 3 вдоль лазерного луча, охватывая предфокальную ($-z$) область, фокус линзы ($z = 0$) и постфокальную ($+z$) область (z -сканирование). По мере перемещения образца измерялось пропускание света в двух режимах: с надеваемой на фотоприемник диафрагмой 4, имеющей отверстие 0.1 cm в центре (режим T_{CA} — closed aperture), и без диафрагмы (режим T_{OA} — open aperture). Длительность импульсов лазера составляет 217 fs, частота повторения импульсов $74.82 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Средняя мощность излучения лазера равна 0.15 J/s. Следовательно, энергия излучения в импульсе составляет $0.15 / (74.82 \cdot 10^6) \text{ J}$. При длительности импульса 217 fs мощность света (в импульсе) равна $I = 9.24 \cdot 10^3 \text{ W}$. Сигнал с фотоприемника 5 усиливался и регистрировался запоминающим осциллографом, связанным с компьютером.

Вследствие высокой интенсивности света в фокальной области возникали нелинейные оптические эффекты: коэффициент преломления возрастал от линейной величины n_0 (для PVK $n_0 = 1.5$) до значения

$$n = n_0 + n_2 I_0,$$

что, как показано на рис. 4, обеспечивает фазовый набег $\Delta\Phi$, т.е. смещение точки пересечения лучей от фокуса линзы в предфокальную область.

На рис. 5 (кривая 1) приведена зависимость T_{CA} от расстояния до фокуса ($z = 0$) в твердом композите из PVK и SWCNT (0.26 wt.%). Экспериментальная

зависимость T_{CA} от z приводилась в соответствие с теоретическим соотношением [8]

$$T_{CA} = 1 - 4\Delta\Phi_0 x / [(x^2 + 1)(x^2 + 9)] \quad (3)$$

подбором фазового набега $\Delta\Phi_0$. Здесь $x = z/z_0$ — относительное расстояние от кюветы до фокуса, $z_0 = n_0 \pi w_0^2 / \lambda$ — область Рэля, которая, как известно [9], равна расстоянию от фокуса до положений, при которых радиус луча равен $w_0 \cdot (2)^{0.5}$. Фазовый набег связан с нелинейным эффектом $n_2 I_0$ соотношением [8,9]

$$n_2 I_0 = \Delta\Phi_0 \lambda / 2\pi L_{\text{eff}}, \quad (4)$$

$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$, L — толщина композита, α_0 — оптическое поглощение при 1030 nm. При $w_0 = 20.6 \mu\text{m}$ протяженность области Рэля равна $z_0 = 1.94 \text{ mm}$.

В настоящей работе применялись слои из PVK, имеющие $L = 60 \mu\text{m}$. Оптическое поглощение при 1030 nm составляет $A = 0.025$, т.е. коэффициент оптического поглощения $\alpha_0 = 9.6 \text{ cm}^{-1}$. Отсюда $L_{\text{eff}} = 0.00583 \text{ cm}^{-1}$. Сплошная кривая 1 на рис. 5 представляет зависимость (3) при $\Delta\Phi_0 = 3.5$. Из соотношения (4) следует, что $n_2 I_0 = 0.0098$ и $n_2 = 1.42 \cdot 10^{-11}$. Действительная часть восприимчивости третьего порядка связана с n_2 соотношением $\chi^{(3)} = n_2 (n_0^2 / 0.0394)$ [esu]. Следовательно, в композите из PVK и SWCNT (0.26 wt.%) $\text{Re}\chi^{(3)} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$. (Кривая 2 на рис. 5 соответствует T_{CA} подложки из стекла). Интенсивное лазерное излучение индуцирует двухфотонные оптические переходы, поэтому в фокальной области коэффициент оптического поглощения включает линейный (α_0) и нелинейный (β) члены: $\alpha = \alpha_0 + \beta I_0$. Мнимая часть восприимчивости определяется коэффициентом нелинейного поглоще-

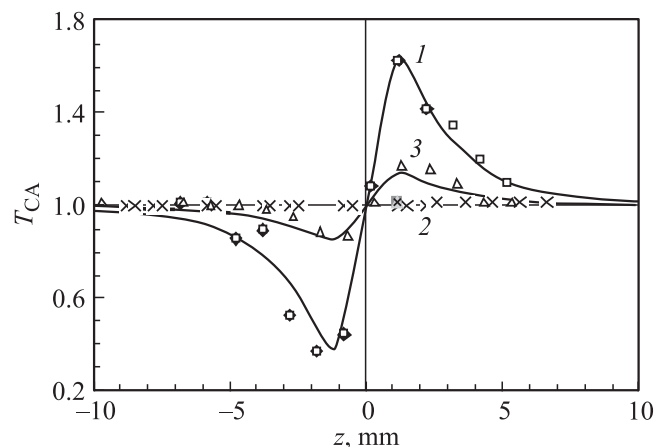


Рис. 5. Зависимость T_{CA} от расстояния до фокуса ($z = 0$). Экспериментальные точки измерены в композите из PVK и SWCNT (0.26 wt.%) (1), в подложке из стекла (2), в композите из PVK, SWCNT (0.26 wt.%) и Dye 1 (0.3 wt.%) (3). Сплошные кривые — зависимость (3), построенная при $\Delta\Phi_0 = 3.5$ (1) и 0.7 (3). Толщина композита $L = 60 \mu\text{m}$.

ния β и рассчитывается по формуле [8,9]

$$T_{OA} = [\ln(1 + q_0/(1 + x^2))] / [q_0/(1 + x^2)], \quad (5)$$

где $q_0 = \beta I_0 L_{\text{эф}}$. Экспериментальная кривая аппроксимируется соотношением (5) при $q_0 = 1.3$. Следовательно, $\beta = 1.3/I_0 L_{\text{эф}} = 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm/W}$, и мнимая часть восприимчивости составляет $\chi^{(3)} = (\beta \lambda / 4\pi)(n_0^2 / 0.0394) = 0.9 \cdot 10^{-11} \text{ esu}$. Таким образом, суммарная восприимчивость образца из PVK и SWCNT (0.26 wt.%) определяется в основном действительной частью восприимчивости и равна $((\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2)^{0.5} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$.

Величина $\chi^{(3)}$ при добавлении красителя не только не возрастает, но снижается в 5 раз — до значения, соответствующего $\Delta\Phi_0 = 0.7$ в соотношении (3) (рис. 5, кривая 3), по-видимому вследствие противоположной ориентации диполей Dye и SWCNT при адсорбции красителя на нанотрубке.

3.3. Фоторефрактивные свойства. Схема ячейки и протекающих процессов при измерении PR-эффекта представлена на рис. 6. При измерении PR-эффекта лазерный луч сначала разделяли на лучи 1 и 2, которые затем зеркалами сводились и пересекались в полимерном слое, создавая интерференционную картину (рис. 6). Как показано на рис. 6, угол между лучами равнялся $2\theta = 15^\circ$, наклон биссектрисы этого угла к поверхности слоя составлял $\phi = -45^\circ$. Лучи 1 и 2 на входе в слой имели равные интенсивности $I_1(0) = I_2(0) = 0.12$ или 0.24 W/cm^2 . Была применена следующая последовательность операций. Сначала включали объектный луч 2, затем прикладывали постоянное поле E_0 . После этого включали луч 1 и возникала интерференция.

При фотовозбуждении SWCNT в области ярких интерференционных полос образуются электрон-дырочные пары с переносом дырки на полимер, которые затем разделяются по реакциям *b* и *d* и дрейфуют путем перескока между карбазолильными группами PVK в приложенном к образцу постоянном поле E_0 до захвата глубокими ловушками (рис. 6, стрелки внутри композита). Захваченные электроны и дырки формируют периодическое поле пространственного заряда E_{sc} (рис. 6, нижняя кривая). Поляризация SWCNT-хромофоров в суммарном поле $(E_0 + E_{sc})$ обеспечивает периодическую модуляцию показателя преломления $\Delta n = (2\pi/n_0)\chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})^2$, т.е. создает в слое фазовую дифракционную решетку.

PR-эффект возникает только в том случае, если электроны и дырки до захвата на ловушках смещаются на различные расстояния от места генерации. В большинстве электропроводящих полимерных материалов, включая PVK, дырки более подвижны, чем электроны, и поэтому поле E_{sc} смещено в направлении движения дырок. Как показано на рис. 6, максимумы поля пространственного заряда и, следовательно, дифракционная решетка смещены относительно интерференционной картины на расстояние $-\Delta x$, или на фазу $-\psi = 2\pi\Delta x/\Lambda$, где Λ — период решетки. В этом случае проходящий лазерный луч, направленный от интерференционной

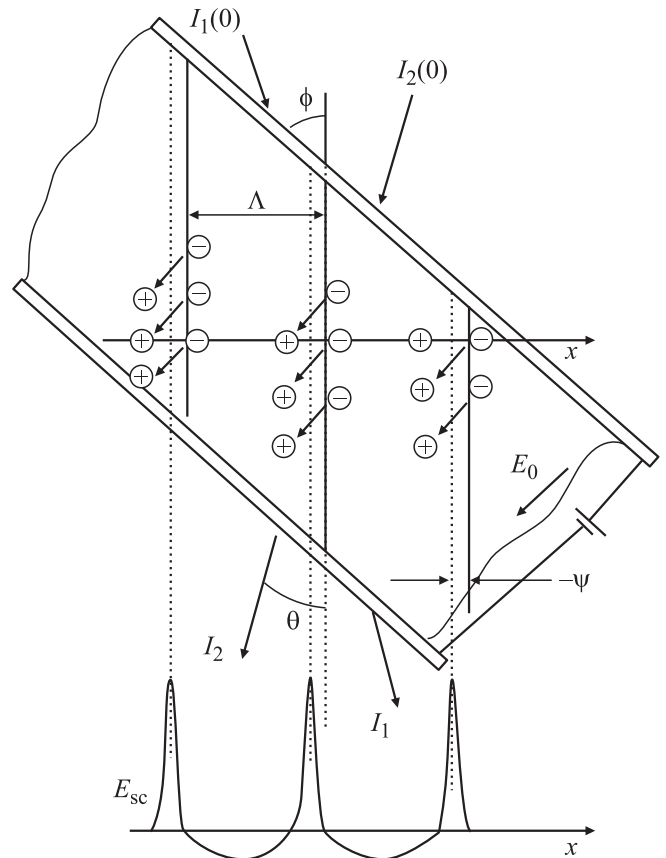


Рис. 6. Схема ячейки и протекающих процессов при измерении PR-эффекта. Ячейка состоит из (сверху вниз) ИТО/Al₂O₃/композит/PVA/ИТО. $I_1(0)$ и $I_2(0)$ — интенсивности падающих лазерных лучей 1 и 2. Сплошные прямые в композите — интерференционные полосы. Стрелки внутри образца — движение дырок в поле E_0 и захват ловушками. Пунктирные линии в композите — дифракционная решетка. Нижняя кривая — периодическое поле пространственного заряда E_{sc} .

полосы к дифракционной решетке (рис. 6, объектный луч 2), совпадает по направлению и фазе с отраженной частью другого, накачивающего луча 1, и их конструктивная интерференция обеспечивает усиление проходящего объектного луча 2. Накачивающий луч 1 оказывается противоположным по фазе отраженной части объектного луча 2, и их деструктивная интерференция приводит к гашению накачивающего луча.

Пространственный период интерференционной картины при $\lambda = 1064 \text{ nm}$ равняется $\Lambda = \lambda / (2n_0 \sin \theta) = 2.7 \mu\text{m}$, так как $\theta = 7.5^\circ$ и $n_0 = 1.5$. Диаметр светового пятна в области пересечения падающих лучей $I_1(0)$ и $I_2(0)$ близок к 4.5 mm.

Коэффициент двулучевого усиления Γ растет пропорционально Δn и $\sin \psi$

$$\Gamma = 4\pi\Delta n \cos 2\theta \sin |\psi|/\lambda. \quad (6)$$

На рис. 7,а представлены кинетические кривые двулучевого взаимодействия, измеренные при по-

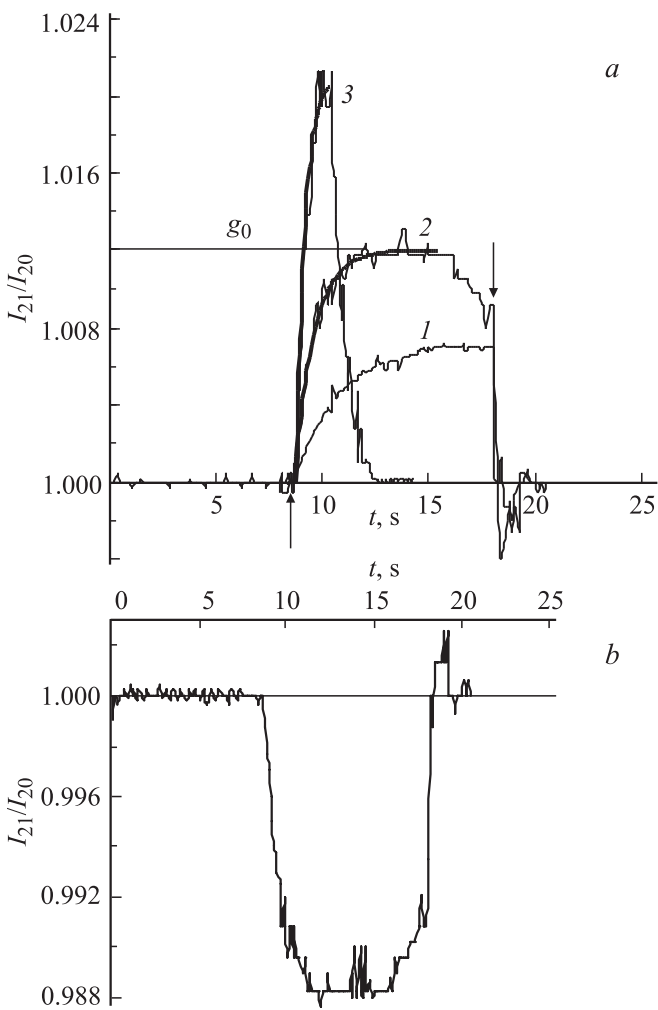


Рис. 7. *a*) Кинетические кривые двулучевого взаимодействия в полимерном композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) (1), в композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) с Dye 1 (0.3 wt.%) (2), а также в композите после 3 min предварительного освещения при 633 nm (3). Приложенное постоянное электрическое поле $E_0 = 83.3 \text{ V}/\mu\text{m}$. Интенсивности лазерного излучения $I_1(0) = I_2(0) = 0.12 \text{ W}/\text{cm}^2$. *b*) Зеркальное отражение кривой 2 на части *a*.

ле $83.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ и интенсивности лазерного излучения $I_1(0) = I_2(0) = 0.12 \text{ W}/\text{cm}^2$ в полимерном композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) (кривая 1) и PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%) (кривая 2). Измерения были проведены по следующей схеме. Сначала включали луч 2 (на рис. 7, *a* интенсивность этого луча на выходе из слоя обозначена как I_{20}) и к выходному электроду прикладывали отрицательный потенциал, создающий внутри образца постоянное поле E_0 , направленное от входного электрода (анода) к выходному электроду (катода) (рис. 6). Затем в момент, обозначенный стрелкой вверх, включали луч 1. Это включение, как видно из рис. 7, *a*, приводило к увеличению интенсивности луча 2 (в условиях действия луча 1 интенсивность луча 2 обозначена как I_{21}). Через несколько секунд после

достижения насыщения (или максимума) интенсивности луча 2 луч 1 выключали (на рис. 7, *a* стрелка вниз) и интенсивность луча 2 принимала исходное значение I_{20} . На примере экспериментальной кривой 2 показано, что рост отношения I_{21}/I_{20} хорошо описывается уравнением

$$I_{21}/I_{20} = 1 + (g_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\}.$$

Здесь g_0 — фактор усиления, равный отношению I_{21}/I_{20} при насыщении кинетической кривой, τ — время отклика (постоянная времени формирования дифракционной решетки). На рис. 7, *a* параметры кривых составляют $g_0 = 1.006$, $\tau = 2 \text{ s}$ и $g_0 = 1.012$, $\tau = 0.9 \text{ s}$ для кривых 1 и 2 соответственно, т.е. введение красителя обеспечивает двукратное увеличение фактора усиления.

На рис. 7, *a* приведена также кривая 3, измеренная в образце, вся поверхность которого была предварительно освещена сплошным светом лазера 633 nm в области поглощения красителя. Освещение интенсивностью $0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$ проводилось в течение 3 min в отсутствие электрического поля. Как видно, в результате такого предварительного освещения происходит дополнительное двукратное увеличение фактора усиления (до значений $g_0 = 1.024$ и $\tau = 0.4 \text{ s}$). Это увеличение можно связать с фотогенерацией зарядов и заполнением глубоких дырочных ловушек в ходе предварительного освещения, что обеспечивает в условиях последующей интерференции при 1064 nm увеличение длины пробега свободных дырок до захвата ловушками и рост Γ за счет увеличения фазового сдвига ψ (рис. 6). Из рис. 7, *a* видно, что в присутствии Dye 1 в ходе записи дифракционной решетки интенсивность I_{21} сначала растет, достигает максимума и затем снижается. Особенно заметно этот эффект проявляется после предварительного освещения. Он может быть связан с постепенным снижением постоянного поля E_0 внутри образца за счет накопления объемного заряда при прохождении темного тока. Для исключения влияния объемного заряда поочередно записывались кривые при изменении полярности электродов. При изменении направления приложенного поля на противоположное показанному на рис. 6 (анод и катод менялись местами) интенсивность луча 2, как показано на рис. 7, *b*, снижалась в соответствии с соотношением

$$I_{21}/I_{20} = 1 - (g_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\};$$

одновременно луч 1 усиливался. Это изменение является свидетельством PR-природы эффекта и обусловлено перемещением дифракционной решетки (рис. 6, пунктирные прямые внутри слоя) из положения слева от интерференционной полосы в положение справа от нее. Кривая на рис. 7, *b* является зеркальным отражением кривой 2 на рис. 7, *a* и совпадает с ней по параметрам.

На рис. 8 для композита PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%) представлены полевые зависимости коэффициента двулучевого усиления Γ , рассчитанного по

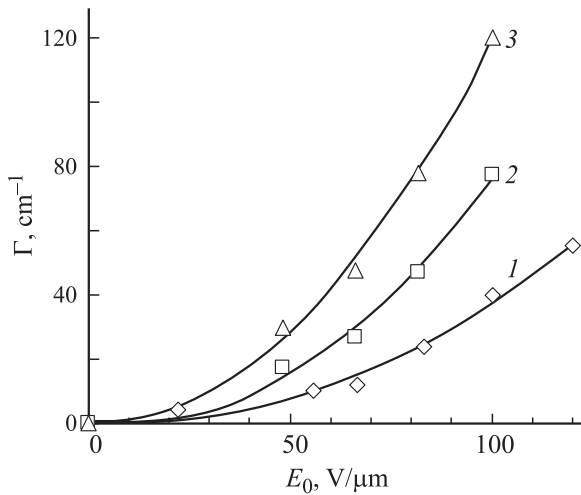


Рис. 8. Полевые зависимости коэффициента усиления Γ при $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.12$ (1) и 0.24 W/cm^2 (2, 3), измеренные без предварительного освещения (2) и с предварительным освещением (3).

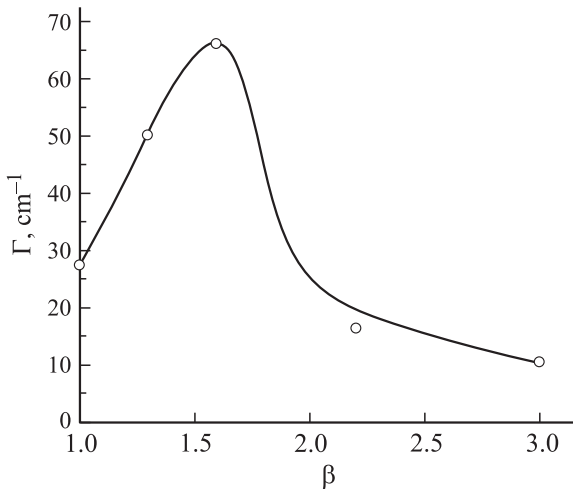


Рис. 9. Зависимость коэффициента усиления от отношения интенсивности накачивающего и объективного лучей $\beta = I_1(0)/I_2(0)$ в композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%). Приложенное поле $E_0 = 66 \text{ V/}\mu\text{m}$.

известной формуле

$$\Gamma = [LN(g_0\beta/(1 + \beta - g_0))]/L.$$

Здесь $\beta = I(0)_1/I(0)_2$, $L = d/\cos(\phi - \theta)$ — оптический путь луча 2 (рис. 6). Зависимости измерены при интенсивностях $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.12$ (кривая 1) и 0.24 W/cm^2 (кривая 2). Из данных рис. 8 следует, что увеличение интенсивности лазера вдвое вызывает почти двукратное увеличение коэффициента двулучевого усиления. При $E_0 = 100 \text{ V/}\mu\text{m}$ и $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.24 \text{ W/cm}^2$ коэффициент двулучевого усиления и полезный коэффициент равны $\Gamma = 80 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma - \alpha = 70.4 \text{ cm}^{-1}$. В условиях предварительного освещения (кривая 3) эти значения увеличиваются до $\Gamma = 120 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma - \alpha = 110.4 \text{ cm}^{-1}$.

В композите PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%) была измерена зависимость коэффициента усиления от отношения интенсивностей накачивающего и объективного лучей $\beta = I_1(0)/I_2(0)$. Увеличение β достигалось снижением интенсивности объектного луча $I_2(0)$. На рис. 9 приведен ход этой зависимости, измеренной при $E_0 = 66 \text{ V/}\mu\text{m}$. Показан начальный рост Γ от 27 до 66 cm^{-1} с ростом β от 1 до 1.66, а затем медленный спад. Этот эффект имеет серьезное практическое значение, поскольку он позволяет производить коррекцию изображения, передаваемого ИК-лучами. Действительно, если лучом 2 на PR-слое проецировать частично завуалированное изображение, содержащее участки, на которых интенсивность $I_2(0)$ снижена от $I_2(0) = I_1(0)$ до $I_2(0) = I_1(0)/a$ (a лежит в пределах от 1 до 1.66), то после прохождения PR-слоя эффект вуали ослабляется, так как в соответствии с ходом кривой (рис. 9) на этих участках происходит усиление интенсивности луча 2.

3.4. Дифракционная эффективность. Измерение дифракционной эффективности η позволяет оценить модуляцию показателя преломления Δn , с которой η связана соотношением

$$\eta = \sin^2(\Delta n \pi d \cos 2\theta) / \lambda [\cos(\phi - \theta) \cos(\phi + \theta)]^{0.5}, \quad (7)$$

и при известном значении коэффициента двулучевого усиления Γ определить фазовый сдвиг ψ по формуле (6). Дифракционная эффективность была измерена в образце PVK/SWCNT (0.26 wt.%) / Dye 1 (0.3 wt.%) при толщине слоя $9.6 \mu\text{m}$ в поле $E_0 = 83.3 \text{ V/}\mu\text{m}$ при записи дифракционной картины лазером (1064 nm), $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.12 \text{ W/cm}^2$. В качестве считывающего был использован третий луч с длиной волны 633 nm, излучаемый He-Ne-лазером. Этот луч пересекал образец параллельно лучу 1 (на выходе из ячейки луч 1 был перекрыт ИК-фильтрами). Поскольку композит в этой области обладает фотоэлектрической чувствительностью, начальная интенсивность третьего луча была уменьшена до $I_{30} = 0.02 \text{ mW/cm}^2$. Измерено снижение интенсивности приходящего луча I_3 за счет дифракции по мере формирования дифракционной решетки. Дифракционная эффективность η была измерена в условиях, когда сначала был включен регистрируемый луч 3, затем постоянное поле E_0 и через несколько секунд сразу оба луча (лучи 1 и 2), записывающие дифракционную решетку на длине волны 1064 nm. Спустя несколько секунд постоянное электрическое поле E_0 было выключено и интенсивность I_3 возвращалась к исходному значению I_{30} . Получено, что $\eta = 0.018$ (1.8%). Отсюда рассчитанная по формуле (7) модуляция показателя преломления близка к $\Delta n = 0.0027$. Время отклика $\tau = 0.9 \text{ s}$ совпадает с полученным при измерении фактора усиления g_0 (рис. 7, а). Поскольку в этих условиях коэффициент усиления равен $\Gamma = 24 \text{ cm}^{-1}$, в соответствии с формулой (6) фазовый сдвиг составляет $\psi = 5^\circ$. В одновременно политых образцах в отсутствие красителя дифракционная эффективность почти втрое меньше,

$\Delta l = 0.0015$ и $\psi = 3^\circ$. Таким образом, значительное возрастание фактора усиления g_0 при введении Dye 1 связано как с увеличением длины пробега дырки до захвата ловушкой (т.е. с увеличением фазового сдвига ψ), так и с ростом модуляции показателя преломления Δn , которая определяется количеством захваченных зарядов.

4. Заключение

Фоторефрактивные свойства присущи полимерным композитам, которые обладают фотоэлектрической чувствительностью и нелинейными оптическими свойствами. В настоящей работе углеродные нанотрубки использованы в качестве спектрального сенситизатора к длине волны 1064 nm композита из PVK и SWCNT. Одновременно SWCNT отвечают за нелинейные оптические свойства третьего порядка. Было рассмотрено влияние цианинового красителя на фотоэлектрические, PR- и нелинейные оптические свойства композитов из PVK, SWCNT и красителей.

Dye 1, имеющий длинноволновую границу оптического поглощения вблизи 850 nm, выполняет функции суперсенситизатора. При добавлении в композит он обеспечивает 14-кратное увеличение квантовой эффективности образования подвижных зарядов при действии света в области поглощения SWCNT при 1064 nm. Поскольку LUMO Dye 1 лежит ниже уровня фотовозбужденных нанотрубок, этот краситель ограничивает протекание обратной реакции при фотопереносе заряда от PVK на фотовозбужденную нанотрубку путем перезахвата электрона от SWCNT^{-•}. Кроме того, захват электрона красителем уменьшает длину пробега электрона, что приводит к увеличению фазового сдвига ψ в направлении движения дырок.

В композите из PVK и SWCNT восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ снижается в 5 раз при добавлении красителя, по-видимому вследствие противоположной ориентации диполей Dye и SWCNT при адсорбции красителя на нанотрубке.

При добавлении Dye 1 в композит коэффициент двулучевого PR-усиления лазерного луча с длиной волны 1064 nm возрастает вдвое. При $E_0 = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ и $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.24 \text{ W}/\text{cm}^2$ коэффициент двулучевого усиления и полезный коэффициент равны $\Gamma = 80 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma - \alpha = 70.4 \text{ cm}^{-1}$. В условиях предварительного освещения эти значения увеличиваются до $\Gamma = 120 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma - \alpha = 110.4 \text{ cm}^{-1}$.

Список литературы

- [1] M.G. Kusyk. Phys. Rev. Lett. **85**, 1218 (2000).
- [2] Yu.V. Pleskov, Yu.Ya. Gurevich. Semiconductor photoelectrochemistry. New York: Consultants Bureau, N.Y. (1986). 422 p.
- [3] A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini. Opt. Express **13**, 7976 (2005).
- [4] A. Mozumder. J. Chem. Phys. **60**, 4300 (1974).

- [5] A.B. Dalton, J.N. Coleman, M.H. Panhuis, B. McCarthy, A. Drury, W.J. Blau, B. Paci, J.-M. Nunzi, H.J. Byrne. J. Photochem. and Photobiol. A **144**, 31 (2001).
- [6] А.Р. Тамеев, Л.Я. Перешивко, А.В. Ванников. Высокомолекуляр. соединения А **51**, 235 (2009).
- [7] A.Du Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhowalla. Appl. Phys. Lett. **87**, 203 511 (2005).
- [8] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland. IEEE J.Quantum Electron. **26**, 760 (1990).
- [9] R.L. Sutherland. Handbook of Nonlinear Optics. Marcel Dekker, N.Y. (1996). 685 p.