

06:07

Влияние пути переноса заряда при межмолекулярном комплексобразовании на нелинейные оптические и фотопроводниковые характеристики нанокompозитов

© Н.В. Каманина

НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова“
Санкт-Петербургский государственный технический университет „ЛЭТИ“
Санкт-Петербургский государственный университет информационных
технологий, механики и оптики
E-mail: nvkamanina@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 августа 2011 г.

На основе модельной наноструктурированной полиимидной системы рассмотрено возможное влияние расположения сенсibiliзирующего нанообъекта и длины пути переноса заряда при межмолекулярном комплексобразовании на нелинейные оптические и фотопроводниковые характеристики.

В последние десять лет в научно-технических публикациях довольно часто дискутируется влияние наноструктурирования и комплексобразования в сопряженных органических системах, при сенсibiliзации последних новыми эффективными нанообъектами: фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками и другими — на нелинейные оптические и фотопроводниковые характеристики материалов. Изменение дифракционной эффективности, коэффициента нелинейной рефракции и кубичной нелинейной восприимчивости было найдено в полимерных матрицах на основе поливинилкарбозола, полиимида и других, а также в жидкокристаллических материалах с нанообъектами [1–5]. Наши собственные исследования занимают определенную нишу в канве данных материаловедческих направлений [6–11]. Однако частичное рассогласование в данных по фоторефракции, связанное со сложностью прямого разделения механизмов диффузии и дрейфа носителей заряда, а также точного определения длины пути переноса

заряда, при доминировании межмолекулярного комплексообразования над внутримолекулярным процессом в системах с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием не позволяло адекватно объяснить разные значения нелинейных оптических параметров на разных пространственных частотах записи для одной и той же сопряженной матрицы при одной и той же концентрации вводимого сенсibilизатора.

В данной статье на основе анализа и систематизации данных по фоторефракции и модельного представления с помощью системы полиимид–углеродная нанотрубка представлено возможное влияние расположения нанобъекта и изменения пути переноса заряда на изменение нелинейно-оптических коэффициентов, коррелирующих, естественно, с фотопроводниковыми параметрами.

В экспериментах исследовались тонкие пленки (толщиной 1–3 μm) полиимида с внутримолекулярным донором — трифениламино и внутримолекулярным акцептором — диимидным фрагментом. В матричную полиимидную систему вводились разные сенсibilизирующие добавки на основе нанообъектов, такие как: фуллерены, квантовые точки, шунгиты, углеродные нанотрубки и смесь углеродных нанотрубок и нановолокон. Последним отдавался приоритет в силу дешевизны данного типа отечественных наносенсibilизаторов и достаточно хорошей воспроизводимости экспериментальных данных, сравнимой с таковой, получаемой при использовании чистых фуллеренов и одностенных углеродных нанотрубок. Концентрация c квантовых точек, фуллеренов, шунгитов, углеродных нанотрубок и смеси нанотрубок с нановолокнами составляла соответственно 0.03–0.003, 0.1–0.2, 0.05–0.1, 0.1 wt.% по отношению к сухому матричному веществу. При синтезе тонких пленок в качестве растворителя использовался тетрахлорэтан.

Сравнительные исследования для указанных выше нанокомпозигов были сделаны с использованием второй гармоники импульсного неодимового лазера с длительностью импульса $\tau \sim 10\text{--}20\text{ ns}$ на длине волны 532 nm при варьировании плотности падающей энергии облучения W_{in} и на разных пространственных частотах записи Λ . Эксперименты проводились по схеме [12] в режиме дифракции Рамана–Ната, т.е. выполнялось условие $\Lambda^{-1} \geq d$, где Λ^{-1} — обратное значение пространственной частоты записи, определяющее период записанной тонкой дифракционной решетки, а d — толщина пленки. Исследования были выполнены на пространственных частотах 90, 100, 150 и 170 mm^{-1} .

Светоиндуцированное изменение показателя преломления Δn_i в сопряженных сенсibilизированных полиимидных системах

Исследуемая структура	c , wt. %	λ , nm	W_{in} , J · cm ⁻²	Λ , mm ⁻¹	τ , ns	Δn_i	Ссылка
Чистый полиимид	0	532	0.6	90	20	$10^{-4} - 10^{-5}$	[9]
Полиимид+краситель малахитовый зеленый	0.2	532	0.5–0.6	90–100	10–20	$2.87 \cdot 10^{-4}$	[10]
Полиимид+квантовые точки CdSe(ZnS)	0.003	532	0.2–0.3	90–100	10	$2.0 \cdot 10^{-3}$	[11,13]
Полиимид+шунгит	0.1	532	0.6	150	10	$3.46 \cdot 10^{-3}$	Данная работа
Полиимид+шунгит	0.1	532	0.6	170	10	$3.1 \cdot 10^{-3}$	То же
Полиимид+шунгит	0.2	532	0.063–0.1	150	10	$3.8 - 5.3 \cdot 10^{-3}$	[14]
Полиимид+C ₆₀	0.2	532	0.5–0.6	90	10–20	$4.2 \cdot 10^{-3}$	[9]
Полиимид+C ₇₀	0.2	532	0.6	90	10–20	$4.68 \cdot 10^{-3}$	[9]
Полиимид+нанотрубки	0.1	532	0.5–0.8	90	10–20	$5.7 \cdot 10^{-3}$	[9]
То же	0.1	532	0.3	150	10	$5.5 \cdot 10^{-3}$	[13]
Полиимид+XNM-HP-11050	0.1	532	0.063–0.1	100	10	$9.4 \cdot 10^{-3}$	[14]
То же	0.1	532	0.063–0.1	150	10	$7.0 \cdot 10^{-3}$	Данная работа
Полиимид+смесь НТ с нановолокнами, MIG	0.1	532	0.6	90–100	10	$11.7 \cdot 10^{-3}$	[14]
То же	0.1	532	0.3–0.6	150	10	$11.2 \cdot 10^{-3}$	Данная работа

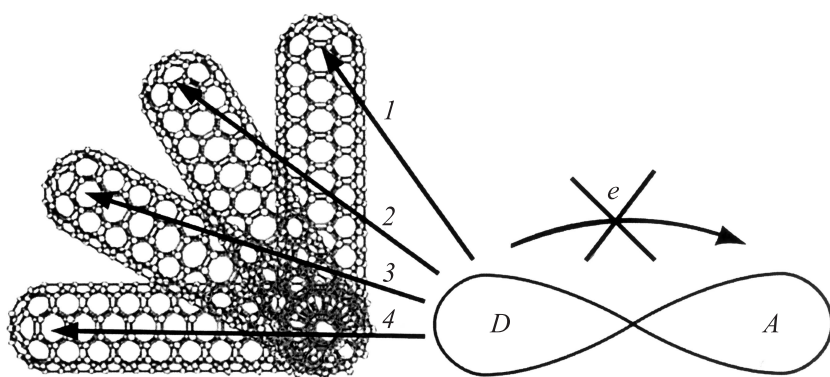


Рис. 1. Картина возможного изменения пути переноса носителей заряда при смене положения внесенного межмолекулярного акцептора по отношению к внутримолекулярному донору.

В таблице представлены сравнительные данные по светоиндуцированному изменению показателя преломления в модельной полиимидной структуре, sensibilizированной широким классом выбранных нанобъектов, а на рис. 1 показана возможная картина изменения пути переноса заряда между внутримолекулярным донором полиимида и sensibilizирующим нанобъектом, при учете изменения положения этого нанобъекта и пути переноса заряда. Для наглядности представления в качестве нанобъекта выбрана углеродная нанотрубка, длина которой, расположение „фуллереновой шапочки“, а также угол наклона нанотрубки хорошо показывают возможное изменение длины пути переноса заряда. Заметим, что ранее [8–11, 13,14] уже было рассмотрено (за счет доминирования межмолекулярных акцепторов со сродством к электрону 2, 2.65, 3.8–4 eV в сравнении со сродством к электрону диимидного фрагмента полиимида на уровне 1.1–1.4 eV) влияние величины сродства к электрону и концентрации sensibilizирующей нанодобавки на создание увеличенного дипольного момента, на увеличение локальной поляризуемости единицы объема среды и, как следствие, — на увеличение динамических процессов в sensibilizированной полиимидной системе в целом. Естественно предположить (рис. 1), что угол поворота нанобъекта существенно изменит путь

переноса носителя заряда, что также приведет, с одной стороны, к дополнительному полевому градиенту и изменению дипольного момента (пропорционального произведению заряда на расстояние), с другой стороны, к изменению подвижности носителей заряда. Кроме того, на безбарьерный путь переноса заряда будет влиять конкуренция между диффузией и дрейфом носителей при создании дифракционной картины с разным периодом, а следовательно с разной локализацией заряда в пучностях и впадинах решетки. Так, при засветке нанокompозита на малых пространственных частотах (большой период записываемой дифракционной решетки), вероятнее всего, будет доминировать дрейфовый механизм растекания носителей в поле электрического вектора интенсивной световой волны, а на больших пространственных частотах (малый период записываемой дифракционной картины) будет доминировать процесс диффузии носителей. В данное объяснение вполне логично укладывается рассогласование данных по светоиндуцированному изменению показателя преломления, большая величина которого достигнута (для наглядности, см., например, системы с двустенными углеродными нанотрубками и со смесью углеродных нанотрубок и нановолокон МИГ и 65БР, см. таблицу) на меньших пространственных частотах записи, а меньшие величины наведенной фоторефрактивной добавки получены на высоких пространственных частотах.

На основе сделанных экспериментов по определению светоиндуцированного изменения показателя преломления были определены коэффициент нелинейной рефракции n_2 и нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ в соответствии с математическим аппаратом, предложенным в публикации [15]:

$$n_2 = \frac{\Delta n_i}{I}, \quad (1)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{n_2 n_0 c}{16\pi^2}, \quad (2)$$

где Δn_i — значение светоиндуцированного изменения показателя преломления, I — интенсивность лазерного луча, n_0 — линейный показатель преломления, c — скорость света. Таким образом, определенные по формулам (1) и (2) нелинейные коэффициенты n_2 и $\chi^{(3)}$ занимают диапазон значений соответственно: $n_2 \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{kW}^{-1}$ и $\chi^{(3)} \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ esu}$, что существенно выше для таких величин у неорганических электрооптических материалов, например таких, как

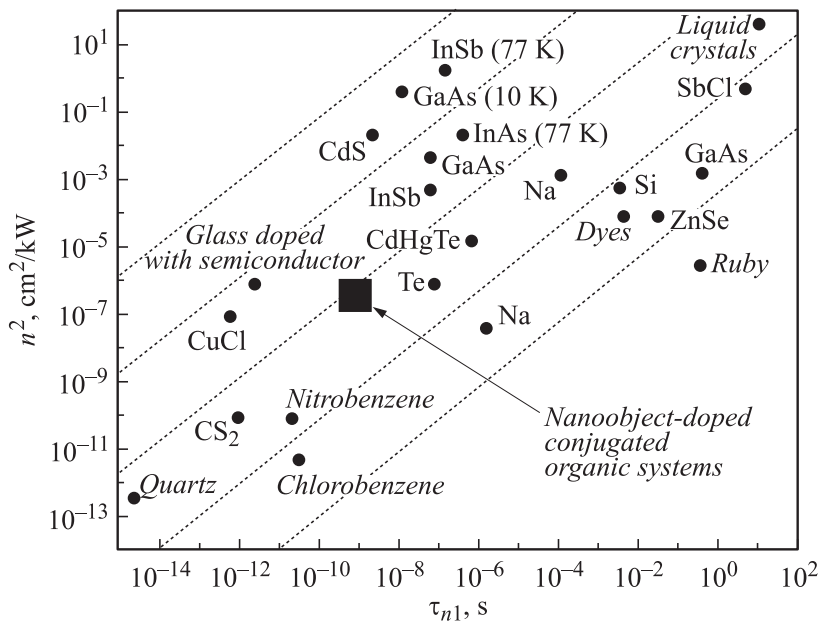


Рис. 2. Сравнительное расположение исследованных материалов в канве значений нелинейной рефракции, определенных разными научно-техническими группами [15] для других материалов нелинейной оптики и полупроводниковой техники.

ниобат лития и др. На рис. 2 показано место изучаемых материалов среди других систем нелинейной оптики и полупроводниковой техники. По оси абсцисс отложены диапазоны длительностей временных процессов, за которые происходят отклики разных материалов при световом воздействии на них, на оси ординат указаны значения нелинейной рефракции, регистрируемые для разных типов нелинейных оптических материалов. Заметим, что при росте дипольного момента, связанного с изменением пути безбарьерного переноса носителей заряда, с точки зрения оптических свойств повышается вероятность роста сечения поглощения и поляризуемости среды, а с точки зрения фотопроводниковых свойств велика вероятность роста подвижности носителей заряда даже в отсутствие прямого напряжения смещения лишь при

учете влияния на наноккомпозит электрического вектора интенсивной световой волны.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

— подтверждено, что нанобъекты существенно влияют на фоторефрактивные параметры полиимидных матриц. Увеличение сродства к электрону (ср. шунгит, фуллерен, квантовые точки) и удельной поверхностной площади (ср. квантовые точки, нанотрубки и смеси нанотрубок с нановолокнами) предполагает доминирование межмолекулярных процессов, ведущих к росту дипольного момента, локальной поляризуемости единицы объема среды, а также подвижности носителей заряда;

— показано, что изменение расстояния между внутримолекулярным донором и межмолекулярным акцептором, связанное с расположением и поворотом внесенного наносенсибилизатора, приводит к изменению пути переноса заряда в наноккомпозите;

— показано, что разные значения нелинейных оптических характеристик для систем с одинаковым сенсбилизатором и его одинаковой концентрацией связано с конкурирующим влиянием между процессами дрейфа и диффузии в наноккомпозите при воздействии на него лазерного облучения;

— в силу приоритетного значения макропараметра среды — ее дипольного момента, обозначена взаимосвязь фоторефрактивных и фотопроводниковых характеристик, что предполагает расширение области применения наноккомпозитов не только для целей лазерной физики и систем телекоммуникаций, но и для солнечной энергетики, систем хранения и тестирования газов и примесей, биомедицины и др.

Автор благодарит коллег из НПК „ГОИ им. С.И. Вавилова“ и из других исследовательских центров страны и зарубежья П.Я. Васильева, В.И. Студенова, С.В. Серова, Н.А. Шурпо, С.В. Лихоманову, А.В. Крестинина, В.Е. Ваганова, Н.Н. Рожкову, F. Kajzar, D. Uskokovic, а также компании XinNano Materials, Inc. и Alfa Aesar за помощь и участие в работе.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00916 (2010–2012 гг.) и ФЦП НТБ проектом „Модулятор с ПЭВ“ (2011 г.).

Список литературы

- [1] *Mark A.G. Smith, Geoffrey R. Mitchell, Sean V.O'Leary* // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. V. 4. P. 474–480.
- [2] *Khoo I.C., Williams Y.Z., Lewis B., Mallouk T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 446. P. 233–244.
- [3] *Grishina A.D., Licea-Jimenez L., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savel'ev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V.* // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. N 5. P. 341–347.
- [4] *Krivenko T.V., Pereshivko L.Ya., Grishina A.D., Savel'ev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V.* // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 7. P. 540–542.
- [5] *Denisov A., Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye* // Appl. Opt. 2009. V. 48. N 10. P. 1926–1931.
- [6] *Каманина Н.В., Сизов В.Н., Сатселько Д.И.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 1. С. 5–7.
- [7] *Ganeev R.A., Ryasnuansky A.I., Kamanina N.V., Kulagin I.A., Kodirov M.K., Usmanov T.* // Optics B: Quantum and Semiclassical Optics. 2001. V. 3. N 3. P. 88–92.
- [8] *Каманина Н.В.* // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
- [9] *Kamanina N.V., Uskokovic D.P.* // Materials and Manufacturing Processes. 2008. V. 23. P. 552–556.
- [10] *Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J.* // Mol. Liq. Cryst. 2008. V. 486. P. 1–11.
- [11] *Kamanina N.V., Plekhanov A.I., Serov S.V., Savinov V.P., Shalin P.A., Kajzar F.* // Nonlinear Optics and Quantum Optics. 2010. V. 40. P. 307–317.
- [12] *Kamanina N.V., Vasilenko N.A.* // Opt. Quantum Electron. 1997. V. 29. N 1. P. 1–9.
- [13] *Kamanina N.V.* // Carbon nanotubes — polymer nanocomposites / Ed. by Siva Yellampalli. InTech, Croatia. 2011. P. 355–364.
- [14] *Kamanina N.V., Shurpo N.A., Likhomanova S.V., Timonin D.N., Serov S.V., Barinov O.V., Vasilyev P.Ya., Studeonov V.I., Rozhkova N.N., Vaganov V.E., Mishakov I.V., Artukh A.A., Chernozatonskii L.A.* // Proceed. 10th Israeli-Russian Bi-National Workshop 2011. 20–23 June, 2011. P. 77–85.
- [15] *Ахманов С.А., Никитин С.Ю.* Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.