

- [7] Дякин В. В., Зюганов А. Н., Смертенко П. С., Хилимова Н. С. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1987. № 11. С. 48—55.  
[8] Гусев М. Ю., Елисеева Т. П., Зюганов А. Н., Иванов А. М., Смертенко П. С., Таиров С. М. // Электронная промышленность. 1988. № 8.  
[9] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: ИЛ, 1973. 416 с.

Институт полупроводников АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1991 г.

УДК 538.958

© Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991

Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННОГО ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА

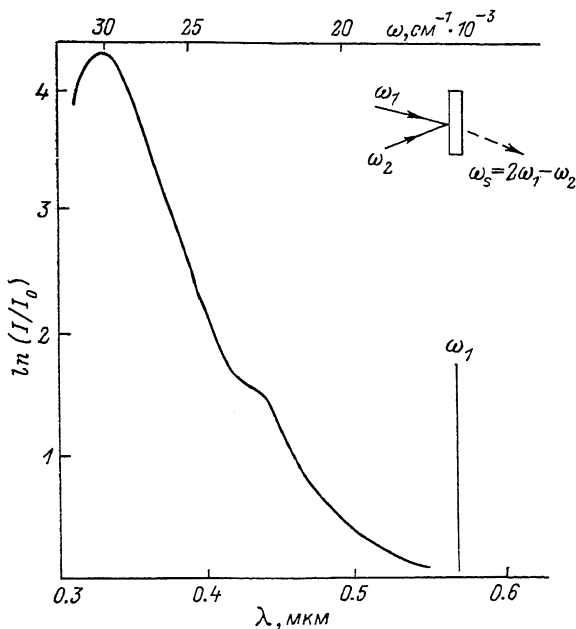
*Н. В. Агринская, Е. Г. Гук, Е. А. Дрыгайлова, Л. А. Ремизова,  
В. М. Тучкевич*

Для целей сверхбыстрого нелинейно-оптического преобразования сигналов необходимы материалы с очень малыми временами отклика и с показателем преломления, зависящим от интенсивности света (с большой величиной нелинейной оптической восприимчивости 3-го порядка  $\chi^{(3)}$ ) [1]. Кроме того, материал должен быть достаточно пластичным для изготовления оптических устройств (интерферометров, волноводов). Класс сопряженных полимеров с делокализованной системой  $\pi$ -электронов обладает в этом смысле уникальными свойствами. Известно, что значение  $\chi^{(3)}$  возрастает с увеличением длины делокализации  $L$ ; так,  $\chi^{(3)}$  в полимерном материале на 2—3 порядка больше, чем в соответствующем мономере с малым значением  $L$ . Времена релаксации возбуждений в таких системах определяются чисто электронными процессами и достигают значений 1—0.3 пс. При этом величина  $\chi^{(3)}$  в области нерезонансных переходов достигает значений  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  эл. ст. ед., что значительно больше соответствующих величин  $\chi^3$  в неорганических полупроводниках. Большое число экспериментальных данных имеется в настоящее время для группы сопряженных полимеров — полидиацетиленов [2]. Однако для применения этих материалов в оптоэлектронике необходимо изготовление тонкопленочных монокристаллов нужной формы с хорошим оптическим качеством. Это является достаточно трудоемкой задачей, в настоящее время ее удастся решить лишь для нескольких замещенных полидиацетиленов. Отметим, что класс полидиацетиленов очень велик, их растворимость, структурные и оптические свойства зависят от типа присоединенных к основному углеродному скелету заместителей —  $R(R-C\equiv C-C\equiv C-R)$  и от условий полимеризации.

В настоящей работе описан способ получения одного из замещенных полидиацетиленов — поли(1.6-диморфолино—2.4-гексадина) — ПДА ДМ и впервые исследованы его линейные и нелинейные оптические свойства. Исходный мономер диацетилена (1.6-диморфолино—2.4-гексадин) был получен методом окислительной димеризации из препарата морфолина [3]. Вначале была сделана попытка нанесения полученного мономера на подложку методами вакуумного распыления или осаждения из раствора. После полимеризации в УФ и прогрева при 90 °С в течение нескольких часов были получены окрашенные полимерные пленки, однако они оказались недостаточно однородными для изучения оптических характеристик. Для получения оптических однородных пленок иногда используются композиты на основе оптически прозрачной матрицы полиметилметакрилата (ПММА) и полимера [4]. Полученный нами полимер — полидиацетилен — диморфолин (ПДА—ДМ) нерастворим, и получение указанного

композиата из раствора было невозможно. Поэтому была произведена полимеризация исходного растворимого мономера непосредственно в ПММА. Раствор мономера с ПММА наносился на стеклянную подложку, и после высыхания растворителя производилась полимеризация в УФ в течение нескольких часов, затем образец прогревался в термостате при 90 °С несколько десятков часов. Для получения оптически однородных образцов содержание мономера не должно было превышать 30—25 % от ПММА. После полимеризации образцы приобретали интенсивную желто-коричневую окраску.

Спектры оптического поглощения пленки ПДА—ДМ в ПММА толщиной 10 мкм приведены на рисунке. Можно различить две полосы поглощения с максимумами в области 0.430 и 0.32—0.36 мкм. Обе полосы сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с полосой поглощения мо-



Спектр оптического поглощения пленки полидиацетилена ПДА—ДМ в ПММА толщиной 20 мкм.

На вставке — схема эксперимента по определению нелинейной оптической восприимчивости  $\chi^{(3)}$ .

номера (ее максимум находится в области 0.27 мкм). Наиболее длинноволновую полосу мы связываем с переходами электронов в полимерной цепи, более коротковолновую — с поглощением олигомеров. Интенсивность и положение максимума этой полосы изменялись в зависимости от времени термообработки, что связано с изменением концентрации олигомеров и числа входящих в них молекул. Известно, что величина коэффициента поглощения  $\alpha$  в области экситонной полосы большинства полидиацетиленов достигает  $10^5 \text{ см}^{-1}$ . Пользуясь этим значением и наблюдаемой величиной  $\alpha$  в области полимерной полосы, можно оценить содержание полимера в наших образцах  $\sim 1\%$ . Более высокую степень полимеризации не удалось достичь с помощью УФ облучения и термообработок. По-видимому, для полной полимеризации данного мономера необходимы более жесткие условия, например  $\gamma$ -облучение.

Для оценки параметров нелинейной оптической восприимчивости 3-го порядка полимеров ПДА—ДМ использовался метод четырехфотонного рассеяния при бигармонической накачке [5]. На образец толщиной 30 мкм направлялись два пучка света (угол между ними составлял  $1^\circ$ ) с частотой  $\omega_1$  и  $\omega_2$  от перестраиваемых лазеров на красителях, с накачкой наносекундными импульсами излучения 2-й гармоники неодимового лазера.

Эксперименты проводились при фиксированном значении  $\omega_1 = 17\,450\text{ см}^{-1}$  и варьировании  $\omega_2$ , при этом разность частот  $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$  изменялась в интервале  $0-100\text{ см}^{-1}$ . Частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  располагались вдали от максимума полосы поглощения, плотность мощности пучков  $\omega_1$  и  $\omega_2$  на образце составляла  $\approx 5\text{ МВт/см}^2$ .

Нелинейное взаимодействие пучков  $\omega_1$  и  $\omega_2$  со средой приводит к появлению сигнала рассеяния на частоте  $\omega_s = 2\omega_1 - \omega_2$ . Интенсивность сигнала рассеяния  $I_s$  определяется величиной  $|\chi^{(3)}| \sim \sqrt{I_s}$ , а зависимость  $I_s$  от расстройки частот  $\Delta\omega$  — динамическими свойствами восприимчивости [5]. Измерение зависимостей интенсивности сигнала рассеяния от интенсивностей пучков  $\omega_1$  и  $\omega_2$  позволяет оценить величину  $|\chi^{(3)}|$  в исследуемых образцах  $\sim 10^{-12}$  ед. СГСЭ. Точность измерения не превышает 50 %, более точное измерение было затруднено в связи со значительным рассеянием света в образцах. При переходе от расстроек  $\Delta\omega = 15\text{ см}^{-1}$  к  $\Delta\omega = 70\text{ см}^{-1}$  наблюдалось уменьшение величины  $|\chi^{(3)}|$  в 2—3 раза. Этот результат позволяет оценить время затухания нелинейной поляризации как  $\approx 10^{-13}$  с. Поскольку известно, что величина  $\chi^{(3)}$  в полимере на 3 порядка больше, чем в соответствующем мономере [2], можно предположить, что наблюдаемые нелинейные оптические свойства связаны именно с полимером. Зная процентное содержание полимера ( $\sim 1\%$ ), можно оценить значение  $|\chi^{(3)}|$  для полностью полимерного образца  $\approx 10^{-10}$  эд ст. ед.

Сравнивая полученные результаты с литературными данными для других производных ПДА [2], можно сказать, что как величина  $\chi^{(3)}$ , так и время релаксации соответствуют типичным значениям в области нерезонансных переходов. Отметим, что в нашем случае существует возможность увеличения  $\chi^{(3)}$  как за счет увеличения степени полимеризации (с помощью  $\gamma$ -облучения), так и за счет изготовления ориентированных полимерных пленок. Учитывая сказанное, а также простоту изготовления оптически однородных пленок, можно сделать вывод о перспективности данного материала для использования в нелинейных оптических устройствах.

Авторы благодарят С. В. Куля, А. Г. Спиро и В. Л. Богданова за измерение нелинейных оптических свойств.

#### Список литературы

- [1] Гиббс Х. Оптическая бистабильность. М.: Мир, 1988.
- [2] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. Т. 2. / Под ред. Д. Шмелы и Ж. Зисса. М.: Мир, 1989.
- [3] Мостяманди А., Ремизова Л. А., Фоменкова Т. А., Фаворская И. А. // ИС, ОпХ. 1982. Т. 18. В. 5. С. 977.
- [4] Peleger J., Kminez I., Prasad P. N. // Synth. Met. 1990. V. 37. N 2. P. 255—261.
- [5] Yajima T., Souma H. // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. N 1. P. 309—323.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1991 г.

## К КИНЕТИКЕ ДВУМЕРНОГО ДИСЛОКАЦИОННОГО АНСАМБЛЯ

А. Л. Гайков, А. Е. Романов

В последнее время для выявления особенностей поведения дислокационного ансамбля (анализа различных неустойчивостей его развития) активно используется кинетический подход [1—3]. Пионерскими работами в данном направлении являются исследования [4, 5]. Корректный вывод