

09

## Фоторефрактивные свойства композита на основе полимерного сегнетоэлектрика

© К.А. Верховская,<sup>1</sup> А.С. Ларюшкин,<sup>2</sup> В.В. Савельев,<sup>2</sup> А.Д. Гришина,<sup>2</sup> А.В. Ванников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
119333 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Россия  
e-mail: van@elchem.ac.ru

(Поступило в Редакцию 21 ноября 2013 г.)

Впервые фоторефрактивный эффект получен в композите из сегнетоэлектрика поливинилиденфторида–трифторэтилена и одностенных углеродных нанотрубок, которые выполняют функции нелинейных оптических хромофоров и одновременно спектральных сенсibilизаторов к излучению лазера длиной волны 1064 нм. Установлено, что наличие внутреннего поля в сегнетоэлектрике позволяет измерять фоторефрактивный эффект в отсутствие приложенного внешнего поля.

### Введение

Особенностью настоящей работы является то, что в ней используются сегнетоэлектрические пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ–ТрФЭ).

Структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства пленок сополимера ВДФ–ТрФЭ были детально описаны в работах [1,2]. Структурная единица ПВДФ  $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$  имеет дипольный момент  $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$  Схм (2 Дебая), связанный с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом. Сополимер  $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$  с трифторэтиленом  $-(\text{CHF}-\text{CF}_2)_m-$  является сегнетоэлектриком при содержании  $-(\text{CHF}-\text{CF}_2)-$  менее 50%. Были изучены образцы сополимера состава 70:30. Пленки ПВДФ–ТрФЭ, полученные методом центрифугирования, обнаруживают спонтанную поляризацию  $P_s \sim 0.065$  С/м<sup>2</sup> в полярной орторомбической фазе 2 нм и фазовый переход первого рода в неполярную фазу. Для изученного сополимера состава 70:30, характеризуемого наиболее высокой кристалличностью, температура фазового перехода составляет около 110°С при нагревании и 75°С при охлаждении. Сополимер состоит из зигзагообразных углеродных цепей с расстоянием  $\sim 0.26$  нм между группами  $\text{CH}_2-\text{CF}_2$ . Дипольный момент направлен перпендикулярно полимерной цепи. В сегнетоэлектрической фазе молекулы полимера характеризуются ТТ-конформациями, которые при фазовом переходе в параэлектрическую фазу преобразуются в спиральную структуру с ТГТГ'-конформациями. Для сегнетоэлектрического сополимера ВДФ–ТрФЭ (70:30) оценка величины внутреннего  $E_{\text{in}}$  электрического поля, обусловленного спонтанной поляризацией, дана в работе [3] и составляет:

$$E_{\text{in}} = (P_{\text{ind}} + P_s)/3\epsilon_0 = 2.5 \cdot 10^9 \text{ В/м.}$$

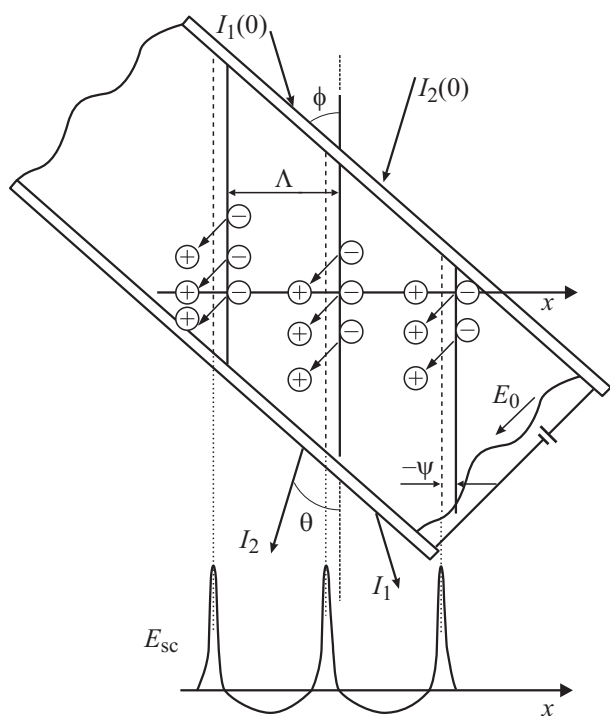
Для сополимера 70:30  $P_{\text{ind}}$  меньше  $P_s = 0.065$  С/м<sup>2</sup>.

Ниже рассмотрен фоторефрактивный (ФР) эффект в композите  $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-(\text{CHF}-\text{CF}_2)_m-$ , содержащем одностенные углеродные нанотрубки (single walled carbon nanotubes, SWCNT), которые выполняют функции нелинейных оптических хромофоров и одновременно спектральных сенсibilизаторов к лазерному ИК-излучению. Измерения проведены как в приложенном внешнем электрическом поле, так и в его отсутствие.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе применен ПВДФ–ТрФЭ, содержащий SWCNT 0.52 wt.%. Нанотрубки сначала диспергировали в тетрагидрофуране ультразвуком в течение 30 min на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А. Затем в дисперсионный раствор добавляли ПВДФ–ТрФЭ и дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 5 min. Полученную вязкую смесь поливали на электрод, состоящий из подложки из стекла, покрытого проводящей прозрачной пленкой из ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). После испарения растворителя при комнатной температуре сначала интерферометром измеряли толщину композита, затем на полимерный композит наносили верхний электрод и полученную измерительную ячейку склеивали прогревом в течении 15 min при 90°С при небольшом сжатии. Толщина композита 8  $\mu\text{m}$ .

Измерения ФР-эффекта проводили при использовании Nd:YAG-лазера непрерывного действия, излучающего длину волны 1064 нм. При измерении лазерный луч сначала разделяли на два луча (лучи 1 и 2), которые затем зеркалами сводились и пересекались в полимерном слое, создавая интерференционную картину (рис. 1). 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  $I_1(0) = I_2(0) = 0.15$  Вт/см<sup>2</sup>. Диаметр каждого из падающих на слой лучей составлял  $\sim 4.5$  мм. Пространственный период интерференционной картины при



**Рис. 1.** Схема ячейки для измерения фоторефрактивного эффекта. Интерференционные полосы — сплошные прямые в композите. Знаками плюс и минус отмечены захваченные дырки и электроны. Периодическое поле пространственного заряда — нижняя кривая. Дифракционная решетка — пунктирные линии в композите.

$\lambda = 1064 \text{ nm}$  равнялся  $\Lambda = \lambda / (2n_0 \sin \theta) = 2.56 \mu\text{m}$ , так как  $\theta = 7.5^\circ$  и в ПВДФ–ТрФЭ показатель преломления равен 1.42.

### Результаты и их обсуждение

При комнатной температуре „заморожено“ хаотическое распределение SWCNT, полученное при поливе слоев из раствора. В этих условиях нелинейная диэлектрическая восприимчивость второго порядка,  $\chi^{(2)} = N\beta f^3 \langle \cos^3 \xi \rangle$ , равна нулю, поскольку при хаотическом распределении нелинейных хромофоров среднее значение  $\langle \cos^3 \xi \rangle$  равно нулю (здесь  $N$  — концентрация хромофоров,  $\beta$  — молекулярная поляризуемость второго порядка,  $f = (n^2 + 2)/3$  — фактор Лоренца,  $\xi$  — угол между главной осью хромофора и нормалью к поверхности слоя). При хаотическом распределении хромофоров ненулевое значение имеет нелинейная объемная восприимчивость третьего порядка

$$\chi^{(3)} = N\gamma f^4 \langle \cos^4 \xi \rangle. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma$  — молекулярная поляризуемость третьего порядка, так как  $\langle \cos^4 \xi \rangle = 1/5$ . Электронная молекулярная поляризуемость  $\gamma$  имеет исчезающе малое значение в случае некрупных дипольных хромофоров. Молекулярная поляризуемость  $\gamma$  и, следовательно, объемная

восприимчивость третьего порядка (1) увеличиваются в соответствии с зависимостью  $\gamma = l^{2.4 \pm 0.2}$  с ростом  $l$  — длины системы сопряженных связей (или области делокализации электронного возбуждения) [3,4] и достигает значительных величин для наноразмерных хромофоров. Поэтому разработка композитов на основе жестких полимеров потребовала использования наноразмерных нелинейных оптических хромофоров, в частности SWCNT [5,6]. На рис. 2 показано, что оптическое поглощение SWCNT простирается почти до 2000 nm, охватывая рабочую длину волны 1064 nm.

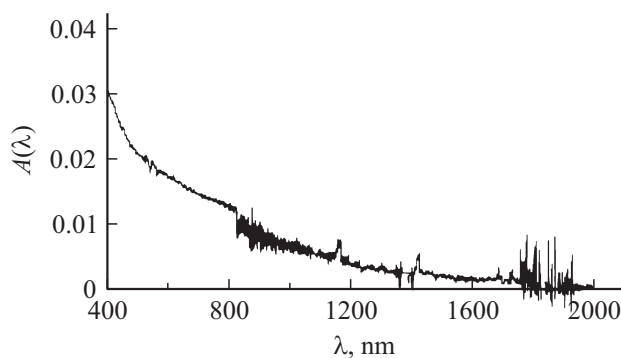
Начальной стадией фоторефрактивного эффекта является образование свободных зарядов в результате фотовозбуждения спектрального сенсibilизатора в области ярких интерференционных полос, по-видимому, в результате реакции



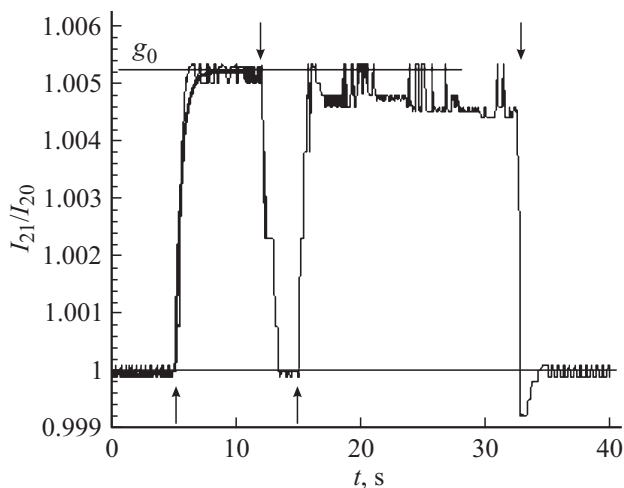
Здесь SWCNT\* — фотовозбужденная нанотрубка, находящаяся в области яркой интерференционной полосы, SWCNT<sup>-</sup>...SWCNT<sup>+</sup> — электрон-дырочная пара. Под воздействием постоянного электрического поля внутри образца  $E_{in}$  (или суммарного постоянного поля  $E_{in} + E_0$ , где  $E_0$  — приложенное внешнее поле) заряды разделяются: дырки и электроны дрейфуют в противоположных направлениях до захвата глубокими ловушками (рис. 1). Захваченные заряды противоположных знаков формируют периодическое электрическое поле пространственного заряда  $E_{sc}$  (sc — space charge), которое принимает участие в поляризации хромофоров. Периодическое поле  $E_{sc}$  обеспечивает периодическую модуляцию показателя преломления  $\Delta n$ :

$$\Delta n = (2\pi/n_0)\chi^{(3)}(E_{in} + E_{sc})^2, \quad (2)$$

(здесь  $n_0 = 1.42$ ), т. е. обеспечивает создание в полимерном слое фазовой дифракционной решетки. Ранее была измерена диэлектрическая восприимчивость SWCNT в растворе ТХЭ. При содержании 1 mg SWCNT в 1 ml ТХЭ восприимчивость  $\chi^{(3)} = 3.3 \cdot 10^{-10}$  esu (electrostatic units, CGSE) [5].



**Рис. 2.** Оптическое поглощение дисперсии 0.2 mg SWCNT в 1 ml ТХЭ. Толщина кюветы 0.1 cm.



**Рис. 3.** Кинетическая кривая увеличения интенсивности луча 2 при включении (стрелки вверх) и выключении (стрелки вниз) луча 1, измеренная в поляризованном сегнетоэлектрике в отсутствие приложенного внешнего поля.

Фоторефрактивный эффект возникает в том случае, когда заряды разного знака смещаются от светлых интерференционных полос на различные расстояния перед попаданием в ловушки. Вследствие этого дифракционная решетка пространственно сдвинута от интерференционных полос в направлении зарядов, имеющих наибольшую длину дрейфа. На рис. 1 представлена схема измерительной ячейки и протекающих фотопроцессов [6]. Геометрия ячейки такова, что при направлении постоянного поля от входного электрода к выходному усиливается луч 2, т.е. он является информационным лучом. Это соответствует тому, что расстояние до захваченных дырок, дрейфующих в направлении  $-x$ , превышает расстояние до захваченных электронов на величину  $-x_1$  или на фазу  $-\psi$  ( $\psi = 2\pi x_1/\Lambda$ , где  $\Lambda$  — период решетки). Луч 2, направленный от ярких интерференционных полос к решетке, совпадает по фазе с отраженной от решетки частью луча 1 (накачивающего луча), и их конструктивная интерференция обеспечивает усиление информационного луча 2. Накачивающий луч оказывается противоположным по фазе отраженной части информационного луча, и их деструктивная интерференция вызывает погашение накачивающего луча. При изменении направления электрического поля на противоположное усиливается луч 1, а луч 2 погашается.

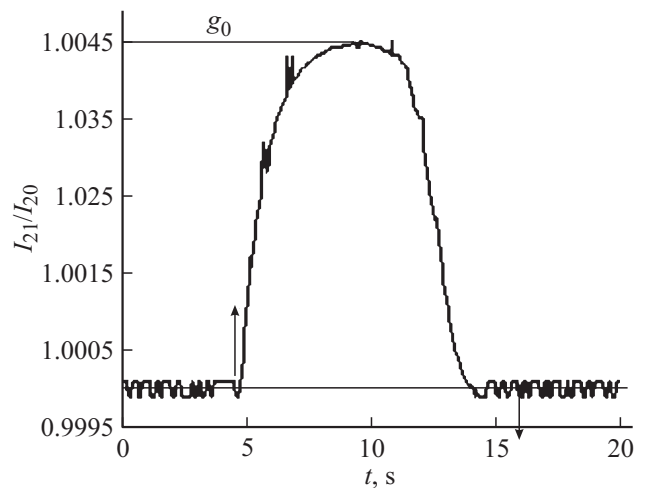
Измерение ФР-эффекта проводили при трех условиях.

Условие I. К композиту прикладывали разность потенциалов 1000 V, когда электрод на входе лучей служил катодом, выходной — анодом (внешнее поле 100 V/ $\mu\text{m}$ ). В этих условиях образец выдерживали в течение 5 min при комнатной температуре. Затем внешнее поле выключали и измерение проводили в отсутствие приложенного внешнего поля (рис. 3). Таким образом, поляризация

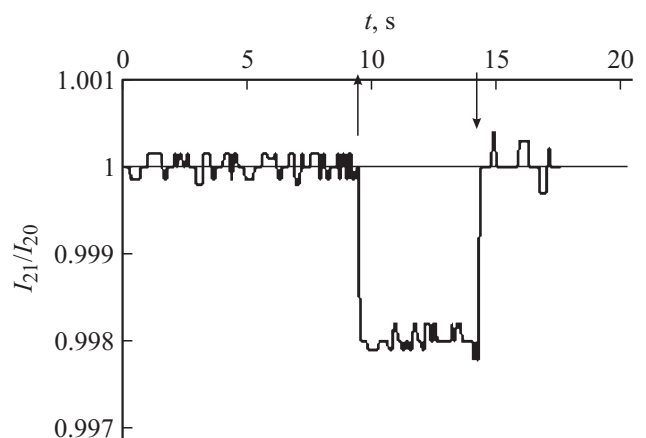
образцов проводилась при комнатной температуре в постоянном электрическом поле ( $E \geq 1 \text{ MV/cm}$ ), близком к коэрцитивному. При поляризации внешним полем диполи сополимера выстраиваются вдоль нормали к плоскости пленки, и наличие внутреннего электрического поля приводит к направленному транспорту фотогенерированных носителей заряда.

Условие II. Через 1–2 min к образцу, измеренному в условиях I, вновь прикладывали внешнее поле 100 V/ $\mu\text{m}$  и измерение проводили при поле  $E_{\text{in}} + E_0$  (рис. 4).

Условие III. Затем изменили направление приложенного поля на противоположное. К композиту прикладывали разность потенциалов 1000 V (входной электрод служил анодом, а выходной — катодом (внешнее поле 100 V/ $\mu\text{m}$ ) и образец выдерживали в течение 5 min при комнатной температуре. Затем внешнее поле вы-



**Рис. 4.** Кинетическая кривая изменения интенсивности луча 2 при одновременном действии внутреннего и приложенного внешнего поля.



**Рис. 5.** Ход изменения интенсивности луча 2 после переполаризации сегнетоэлектрической пленки в отсутствие приложенного внешнего поля. Внутреннее поле ориентировано в противоположном направлении по сравнению с внутренним полем, действующим при измерении кривой на рис. 3.

ключали и измерение проводили в отсутствие внешнего поля (рис. 5).

На рис. 3 приведена кинетическая кривая увеличения интенсивности луча 2, измеренная при условии I, т.е. в отсутствие внешнего поля. На рис. 3  $I_{21}$  и  $I_{20}$  — интенсивность луча 2, измеренная при действии луча I и в его отсутствие соответственно. Включение луча I обозначено стрелкой вверх, выключение — стрелкой вниз. Поскольку на рис. 3 наблюдается увеличение интенсивности луча 2 в отсутствие приложенного внешнего поля, следовательно, в полимерном композите действует внутреннее электрическое поле, направленное от входного электрода к выходному. Возрастание интенсивности луча 2 при включении луча I (на рис. 3 стрелка вверх) аппроксимируется уравнением (сплошная кривая):

$$I_{21}/I_{20} = 1 + (g_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\}. \quad (3)$$

Здесь  $g_0 = (I_{21}/I_{20})_{\text{sat.}} = 1/0052$  — фактор усиления, отношение интенсивностей при насыщении,  $t_0$  — момент включения луча I,  $\tau = 0.5$  s — время отклика или постоянная времени формирования дифракционной решетки. Как видно на рис. 3, при включении луча I отношение  $I_{21}/I_{20}$  сначала растет вследствие роста  $\Delta n$  (2) за счет увеличения фототока, накопления захваченных зарядов и, следовательно, увеличения периодического поля  $E_{\text{sc}}$ . Затем фототок достигает насыщения, в результате поле  $E_{\text{sc}}$ , модуляция показателя преломления  $\Delta n$  (2) и фактор усиления  $(I_{21}/I_{20})_{\text{sat.}}$  принимают постоянные значения. После выключения накачивающего луча I (стрелка вниз) интерференция прекращается и интенсивность луча 2 принимает исходное значение  $I_{20}$ . После повторного включения луча I (вторая стрелка вверх) интенсивность луча 2 вновь возрастает почти до  $(I_{21}/I_{20})_{\text{sat.}}$ . Слабое снижение  $I_{21}/I_{20}$  в ходе последующей продолжительной накачки, возможно, связано с проводимостью и перераспределением заряда, влияющим на величину внутреннего поля.

Фактор усиления  $g_0$  при равной интенсивности входных лучей  $I_1(0) = I_2(0)$  связан с основным ФР-параметром — коэффициентом двулучевого усиления  $\Gamma$  соотношением

$$\Gamma L = [\ln(g_0) - \ln(2 - g_0)]. \quad (4)$$

Здесь  $L = d/\cos(\phi - \theta)$  — оптический путь луча 2 в слое,  $d = 8 \mu\text{m}$  — толщина слоя. При  $g_0 = 1.0052$  коэффициент усиления равен  $\Gamma = 16.5 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 4 приведен ход кривой фактора усиления в условиях II, когда действует суммарное поле  $E_{\text{in}} + E_0$ . Видно, что после включения луча I (стрелка вверх) фактор усиления луча 2 не приобретал стационарного значения, а сначала возрастал, достигал максимума и затем снижался до исходного значения  $I_{21} = I_{20}$  даже при действии накачивающего луча I. Время выключения накачивающего луча I показано на рис. 4 стрелкой вниз. Такой ход кривой фактора усиления, возможно, связан

со стиранием дифракционной решетки путем рекомбинации захваченных электронов с дырками темнового тока. На рис. 4 видно, что сразу после дополнительного включения луча I и образования интерференционных полос отношение  $I_{21}/I_{20}$  начинает возрастать, что свидетельствует об образовании дифракционной решетки, т.е. о появлении периодического поля  $E_{\text{sc}}$  вследствие превышения фототока над темновым. После достижения стационарного фототока преобладает снижение захваченных электронов из-за их рекомбинации с дырками темнового тока. Вследствие этого эффекта рассчитанное по формуле (3) время формирования дифракционной решетки, равное  $\tau = 1$  s, более продолжительно, чем в случае измерения без внешнего поля (при условии I).

На рис. 5 показан ход отношения  $I_{21}/I_{20}$  при условии III, т.е. в отсутствие приложенного внешнего поля после переполяризации сегнетоэлектрика. В этом случае электрическое поле направлено от выходного электрода к входному, и дифракционная решетка смещена от интерференционной полосы в направлении  $+x$ . В этих условиях должен усиливаться луч I, а луч 2 погашаться. Действительно, на рис. 5 видно, что при включении луча I отношение  $I_{21}/I_{20}$  снижается в отличие от хода кривой на рис. 3. Таким образом, в полимерном композите действует внутреннее электрическое поле в противоположном направлении по сравнению с внутренним полем при условии I. Преобразование луча 2 из информационного в накачивающий при изменении направления внутреннего поля является признаком ФР-эффекта. При одинаковом внутреннем поле ослабление луча 2 при условии III должно совпадать с его усилением при условии I. Как видно из сопоставления отношения  $I_{21}/I_{20}$  на рис. 3 и 5, внутреннее поле при условии III меньше по величине внутреннего поля при условии I. Это связано с асимметрией петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемой для данного образца.

## Заключение

В результате работы был получен фоторефрактивный эффект в композите из сегнетоэлектрика поливинилиденфторида — трифторэтилена и одностенных углеродных нанотрубок, которые выполняют функции нелинейных оптических хромофоров и одновременно спектральных сенсibilизаторов к излучению лазера длиной волны 1064 nm. Наличие внутреннего поля в сегнетоэлектрике позволяет измерять фоторефрактивный эффект в отсутствие приложенного внешнего поля. Это позволяет исключить стирание дифракционной решетки в результате прохождения инжектированного из электродов темнового тока.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00049а и проект № 14-08-00780а).

## Список литературы

- [1] *Furukawa T.* // Phase Transitions. 1989. Vol. 18. P. 143.
- [2] *Блинов М., Верховская К.А., Палто С.П.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. С. 328.
- [3] *Knoester L.J.* // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 203. N 4. P. 371.
- [4] *Марков Р.В., Плеханов А.И., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Орлова Н.А., Шелковников В.В., Волков В.В.* // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 4. С. 643.
- [5] *Ларюшкин А.С., Савельев В.В., Золотаревский В.И., Гришина А.Д., Кривенко Т.В., Rychwalski R.W., Ванников В.И.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 43. № 3. С. 276.
- [6] *Licea-Jiménez L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V.* // Carbon. 2006. Vol. 44. N 1. P. 113.