

УДК 541(64+14)

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД¹

© 2001 г. А. В. Ванников*, А. Д. Гришина*, Л. Я. Перешивко*, Т. В. Кривенко*,
В. В. Савельев*, Л. И. Костенко**, R. W. Rychwalski***

*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский пр., 31

**Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

***Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology
S-41296 Göthenborg, Sweden

Поступила в редакцию 11.07.2000 г.
Принята в печать 30.10.2000 г.

Показана возможность фотохимического получения в полимерных слоях изображения с фоторефрактивными свойствами. В слоях, состоящих из полигидроксиаминоэфира и тетрабромметана, в результате фотохимических реакций образуется поликатионный хромофор типа гидрола Михлера с оптическим поглощением в области 600–700 нм. Хромофор обеспечивает: фотоэлектрическую чувствительность полимерных слоев в красной области, нелинейные оптические свойства второго порядка и возникновение фоторефрактивного эффекта при действии двух скрещивающихся лазерных лучей длиной волны 647 нм. Оценен фоторефрактивный эффект при различных соотношениях интенсивностей двух действующих лучей (I_1/I_2) в слоях, различающихся экспозицией. Относительное усиление луча 2 за счет ослабления луча 1 составляет 1.04–1.06 при $I_1/I_2 = 1$ и возрастает до 1.32 в результате понижения I_2 до соотношения $I_1/I_2 = 22$. Проведено сопоставление с фоторефрактивным эффектом в слоях ПЭО–ПММА, допированных красителем с нелинейными оптическими свойствами и молекулами, ответственными за дырочный транспорт.

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий интерес к фоторефрактивным полимерным материалам вызван возможностью их использования в качестве высокоеффективных оптических элементов при передаче информации и регулировании световой энергии в различных электронно-оптических и оптических средствах коммуникации. Впервые фоторефракцию наблюдали в 1966 г. в неорганических кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 [1], в 1990 г. – в органичес-

ких кристаллах [2] и в 1991 г. – в полимерных композициях [3]. Полимерные композиции привлекают особое внимание из-за их дешевизны, легкости приготовления, низкой диэлектрической постоянной, широких возможностей допирования, а также их совместимостью с современными микроэлектронными устройствами и т.д.

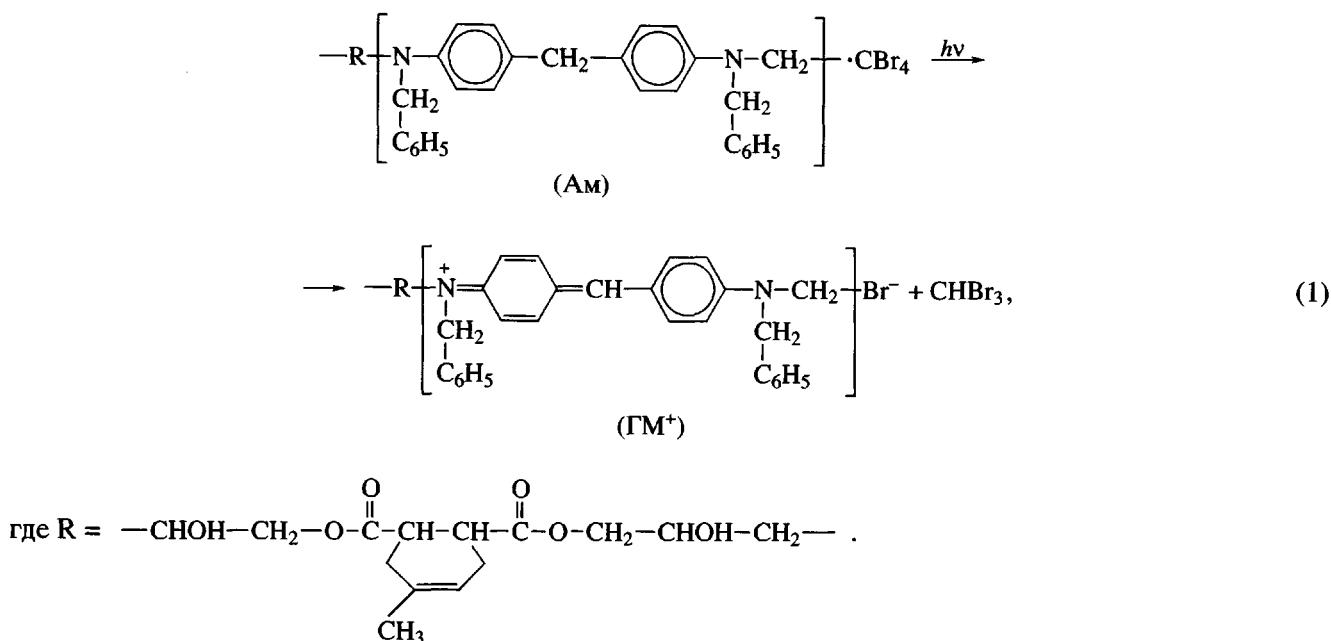
В настоящей работе продемонстрирована возможность фотохимического образования в полимерных средах изображения с фоторефрактивными свойствами. Изображение получено в композициях, состоящих из полигидроксиаминоэфира (ПГАЭ), содержащего донорные ароматические аминогруппы (Ам) в основной цепи, и акцептора – тетрабромметана. В этих композициях формируется донорно-акцепторный комплекс Ам · СBr₄,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32111), Шведской академии наук (грант 12644) и Международного научно-технического центра (International Science and Technology Center) (грант 872-98).

E-mail: vanlab@online.ru (Ванников Анатолий Вениаминович).

фотовозбуждение которого (светом в области 330–450 нм) вызывает перенос электрона с ами-

ногруппы на акцептор с последующим образованием поликатионного хромофора по схеме



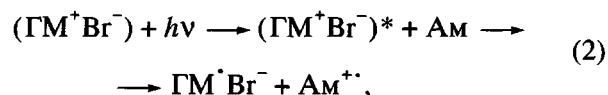
Хромофор близок по строению с гидролом Михлера (GM^+Br^-), имеет максимальное оптическое поглощение при $\lambda_{\max} = 630 \text{ нм}$ и длинноволновую границу вблизи 700 нм.

Фоторефрактивный эффект возникает в средах, которые обладают фотоэлектрической чувствительностью (включающей фотогенерацию и транспорт зарядов) и содержат хромофоры с нелинейными оптическими свойствами [4–10]. В этих средах на голограммической установке под воздействием двух лазерных лучей записывается фазовая дифракционная решетка, которая смешена пространственно по фазе на 90° относительно областей конструктивной интерференции скрещивающих лазерных лучей.

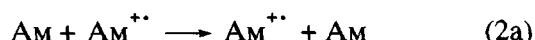
Ранее было показано [11–13], что изображение, полученное в слоях на основе полимеров типа использованного в работе ПГАЭ и СВг₄, обладает фотоэлектрической чувствительностью и нелинейными оптическими свойствами второго порядка.

После экспонирования слоев ПГАЭ с добавкой CBr_4 и фиксирования экспонированного слоя посредством удаления непрореагировавшего CBr_4 в нем сохраняются фрагменты Am и GM^+Br^- , которые обеспечивают фотоэлектрическую чувствительность полимерных слоев. Было установлено, что при фотовозбуждении GM^+Br^- светом в обла-

сти длин волн 600–700 нм происходит фотоперенос электрона [11]



приводящий к образованию захваченных отрицательных зарядов ($\text{GM}^- \text{Br}^-$), а также подвижных дырок (перенос электрона от нейтрального фрагмента Am на катион-радикал Am^{++})



Также было показано [12, 13], что фотохимическое образование GM^+Br^- приводит к возникновению нелинейных оптических свойств: обнаружена генерация второй гармоники лазерного излучения приложении к образцу постоянного электрического поля E_0 . В соответствии с развитыми представлениями [14], в соединениях такого типа противоион индуцирует чередование длин связей в сопряженной системе катиона и, тем самым, создает оптическую нелинейность второго порядка.

Ниже фотопрерывистые эффекты рассмотрены в слоях двух типов: в композиции на основе фотохимически модифицированного ПГАЭ и в полимерной композиции, состоящей из смеси полиэтиленоксида (ПЭО) и ПММА, допированной

двумя низкомолекулярными соединениями. Первое – 4-диэтиламино-бензальдегид-дифенилгидразон (ДЕГ) отвечает за транспорт дырок, второе – хромофор 4-(4'-нитрофенилазо)анилин, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, (краситель Дисперсионный оранжевый, ДО-3) обладает нецентросимметрией и ответственен за нелинейные оптические свойства второго порядка.

При изучении фоторефракции полимерный слой освещают на голографической установке двумя когерентными световыми потоками с амплитудой электрической составляющей электромагнитного поля $E_{1,2}(\omega)$ и интенсивностью $I_{1,2} \sim E_{1,2}^2$ (рис. 1 и 2). В результате интерференции интенсивность света приобретает пространственное периодическое распределение

$$I = (I_1 + I_2) \times \\ \times \{1 + 2[(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)] \cos 2\theta \cos(2\pi x/\Lambda)\}$$

Здесь 2θ – угол между лазерными лучами, $\Lambda = \lambda/\sin\theta$ – расстояние по оси x между полосами с максимальной интенсивностью [$\cos((2\pi x/\Lambda)) = 1$], λ – оптическая длина волны в полимерной среде ($\lambda = \lambda_0/n$, где λ_0 – длина волны в вакууме, n – показатель преломления среды). В системах с фотоэлектрической чувствительностью происходит фотогенерация носителей заряда (реакции (2) и (2a)): захваченных электронов в пространственной области I_{\max} и дырок, сместившихся в процессе дрейфа в постоянном электрическом поле E_0 в область с минимальной освещенностью I_{\min} . В результате возникает пространственное разделение зарядов и периодическое электрическое поле E_{sc} (sc – space charge), максимумы которого находятся в середине между I_{\max} и I_{\min} , т.е. смещены на $x = \Lambda/4$ или на ($\psi \approx \pi/2$) относительно I_{\max} (рис. 2):

$$E_{sc} = E_{sc}^0 \cos(2\pi x/\Lambda - \psi) = E_{sc}^0 \sin(2\pi x/\Lambda) \quad (3)$$

В композиции, содержащей хромофоры с нелинейными оптическими свойствами, это приводит к формированию периодически изменяющегося показателя преломления с амплитудой Δn . Действительно, коэффициент преломления связан с электрической восприимчивостью единицы объема полимерной композиции $\chi^{(1)}$ соотношением

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (4)$$

Здесь $\chi^{(1)} = P(E)/E(\omega)$, а $P(E)$ – макроскопическая поляризация единицы объема вещества, содержащего N хромофорных молекул, вдоль электрического вектора $E(\omega)$.

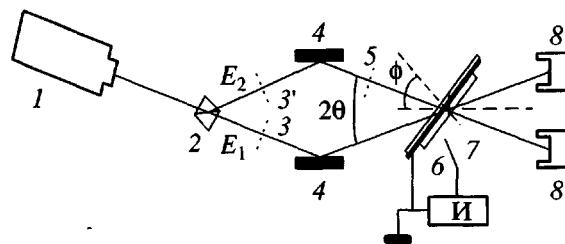


Рис. 1. Схема измерения фоторефрактивного эффекта: 1 – Ar-Kr-лазер ($\lambda = 647$ нм); 2 – свето-делитель; 3, 3' – шторки для перекрывания лучей 1 и 2; 4 – зеркала; 5 – удаляемый нейтральный серый светофильтр, 6 – образец, состоящий (по ходу лучей) из прозрачной подложки, проводящей пленки из сплава $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ и полимерного слоя; И – источник высокого напряжения и игла 7, обеспечивающие при высоком напряжении коронный разряд воздуха вблизи поверхности слоя и осаждение заряженных частиц на его поверхность; 8 – фотодиоды.

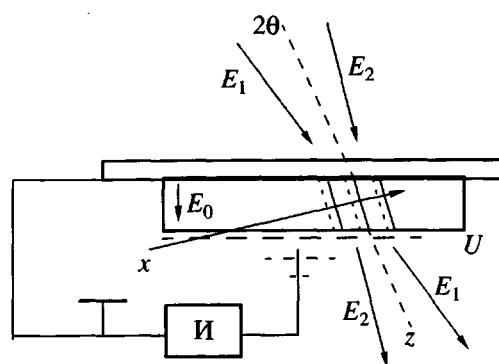


Рис. 2. Взаимное положение интерферционных полос и дифракционной решетки в полимерном слое (обозначения те же, что и на рис. 1). Сплошные линии (внутри полимерного слоя) соответствуют максимальной интенсивности света, а штриховые – максимумам периодического электрического поля E_{sc} и Δn .

При действии лазерного излучения на композиции, содержащие хромофоры с внутримолекулярным переносом заряда, наряду с линейной поляризуемостью проявляются нелинейные эффекты [15–18]

$$P(E) \sim \chi^{(1)}(-\omega, \omega)E(\omega) + \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)E(\omega)E(\omega) + \\ + \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)E(\omega)E(\omega)E(\omega), \quad (5)$$

где $\chi^{(1)}E$, $\chi^{(2)}EE$ и $\chi^{(3)}EEE$ – поляризации и $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ – восприимчивости первого, второго и третьего порядка соответственно; $-\omega$, -2ω и -3ω – излучение первой, второй и третьей гармоники ансамблем осциллирующих диполей под воздействием излучения лазера основной частоты ω . Как следует из

формулы (5), в центросимметричных средах, в которых при замене $+E(\omega)$ на $-E(\omega)$ поляризация $P(E)$ изменяет знак, восприимчивость второго порядка должна быть нулевой, $\chi^{(2)} = 0$. Молекулы с внутримолекулярным переносом заряда являются нецентросимметричными, но вследствие их хаотической ориентации в полимерной матрице среднее значение макроскопической восприимчивости $\langle \chi^{(2)} \rangle = 0$. Нецентросимметрию создают приложением к полимерному слою постоянного электрического поля E_0 , которое обеспечивает ориентационную поляризацию молекул. Макроскопическая восприимчивость второго порядка при этом определяется по формуле Ланжевена

$$\chi^{(2)} = NE_T\beta\mu_0/5kT,$$

где N – число нецентросимметричных молекул в единице объема, μ_0 – их дипольный момент, β – молекулярная восприимчивость второго порядка, $E_T = E_{sc} + E_0$. Электрические поля E_{sc} и E_0 могут не только ориентировать, но и вызывать электронную поляризацию молекулы. В связи с этим, зависимость (5) может быть представлена в форме

$$\begin{aligned} P(E) = & \chi^{(1)}(0)(-\omega, \omega)E(\omega) + \\ & + \chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)E_{sc}E(\omega) + \chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)E_0E(\omega) + \\ & + \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)E(\omega)E(\omega) + \\ & + \chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)E_{sc}E_0E(\omega) + \\ & + \chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)E_0E_0E(\omega) + \\ & + \chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)E_{sc}E_{sc}E(\omega) \dots \end{aligned}$$

и линейная восприимчивость приобретает вид

$$\begin{aligned} \chi^{(1)} = & P(-\omega, \omega)/E(\omega) = \chi^{(1)}(0) + \\ & + E_{sc}[\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})] + \chi^{(2)}E_0 + \chi^{(3)}E_0^2 \end{aligned}$$

В отсутствие E_{sc} и E_0 в формулу (4) входят исходные величины $n(0)^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(0)$. Отсюда при наличии полей E_{sc} и E_0

$$\begin{aligned} n(E_T)^2 - n(0)^2 \approx & \Delta n \times 2n = \\ = & 4\pi E_{sc}[\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})] + \chi^{(2)}E_0 + \chi^{(3)}E_0^2 \end{aligned}$$

($\Delta n = n(E_T) - n(0)$, $2n \approx n(E_T) + n(0)$). Последние два члена этой зависимости не вызывают модуляцию показателя преломления. Таким образом, пространственно модулированное поле E_{sc} формирует фазовую дифракционную решетку, представляю-

щую собой пространственную модуляцию показателя преломления

$$\Delta n = 2\pi E_{sc}[\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})]/n$$

Произведение $\chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})$ – индуцированный электрическим полем вклад в восприимчивость второго порядка от нелинейности третьего порядка. Поскольку поле E_{sc} определяет пространственный период и фазу Δn , согласно зависимости (3), дифракционная решетка пространственно смешена по фазе на четверть периода относительно интерференционных полос.

Значение E_{sc}^0 пропорционально $(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)$, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta n = & \{2\pi E_{sc}^0[\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(E_0 + E_{sc})]/n\} \sin(2\pi x/\Lambda) = \\ = & \Delta n_0[(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)] \sin(2\pi x/\Lambda) \end{aligned} \quad (6)$$

Изменение показателя преломления под воздействием поля E_{sc} выражают формулой $\Delta n = -5n^3 r_e E_{sc}$, где r_e – электрооптический коэффициент Покельса.

Пространственная модуляция показателя преломления, обусловленная фотогенерацией зарядов пространственно модулированным светом в нелинейных оптических материалах, является определением фоторефрактивного эффекта [4].

Формирование решетки вызывает “самодифракцию” лучей посредством их брэгговского рассеяния (отражения). При этом луч 1 отражается в направлении луча 2, а луч 2 – в направлении луча 1. Основные параметры фоторефракции, такие как коэффициент двулучевого усиления Γ , дифракционная эффективность и т.д., получены решением взаимосвязанных уравнений, в которых предполагается, что амплитуда отраженного луча пропорциональна амплитуде падающего луча и величине Δn [5, 8, 15] (в предположении, что на рис. 1 $\phi = 90^\circ$):

$$\begin{aligned} \partial E_1(z)/\partial z = & -(\pi \Delta n_{(1)}/\lambda \cos \theta) E_2(z) \\ \text{и } \partial E_2(z)/\partial z = & -(\pi \Delta n_{(2)}/\lambda \cos \theta) E_1(z) \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\Delta n_{(1,2)} = \Delta n[(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)] \sin(\pm \psi)$ ($\psi = \pi/2$ и символами I_1 и I_2 обозначены интенсивности $I_1(z)$ и $I_2(z)$). Согласно закону сохранения энергии, сумма $I_1(z) + I_2(z) = I_1(0) + I_2(0)$ является постоянной величиной. Отсюда для 1 луча получаем зависимость

$$[\partial(I_1)^{0.5}/\partial z] = -(\pi \Delta n/\lambda \cos \theta)[(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)],$$

которая после интегрирования приобретает вид

$$\begin{aligned} \ln[I_1(L)/I_1(0)] &= \\ &= -(2\pi\Delta n d/\lambda \cos\theta)[I_2/(I_1 + I_2)] \equiv \quad (7a) \\ &\equiv -\Gamma L[I_2/(I_1 + I_2)] \end{aligned}$$

Здесь $\Gamma = 2\pi\Delta n/\lambda$ – коэффициент дифракционного усиления или коэффициент передачи энергии, оптический путь $L = d/\cos\theta$, d – толщина слоя, $I_1(0)$ и $I_1(L)$ – интенсивность луча 1, падающего на полимерный слой, до и после его прохождения соответственно. Аналогичные преобразования для луча 2, который распространяется в направлении от интерференционной полосы к решетке (рис. 2) и для которого $\Delta n_{(2)} = -\Delta n(I_1 I_2)^{0.5}/(I_1 + I_2)$, приводят к соотношению

$$\ln[I_2(L)/I_2(0)] = \Gamma L[I_1/(I_1 + I_2)] \quad (7b)$$

После суммирования выражений (7a) и (7b) получаем известное соотношение

$$\ln[I_2(L)\beta/I_1(L)] = \Gamma L, \quad (8)$$

где $\beta = I_1(0)/I_2(0)$. Отсюда $I_1(L) = I_2(L)\beta e^{-\Gamma L}$ и $I_1(L) + I_2(L) = I_2(L)\beta e^{-\Gamma L} + I_2(L) = I_2(L)(1 + \beta e^{-\Gamma L})$. Учитывая закон сохранения энергии $I_2(L) + I_1(L) = I_2(0) + I_1(0) = I_2(0)(1 + \beta)$, можно написать $I_2(L) = I_2(0) \times (1 + \beta)/(1 + \beta e^{-\Gamma L})$ или $\gamma = I_2(L)/I_2(0) = (1 + \beta)/(1 + \beta e^{-\Gamma L})$. При учете оптического поглощения в слое (αL) интенсивность выходного луча 2 при включенном луче 1 составляет $I_2(L) = e^{-\alpha L}$, а при выключенном $I_2(0)e^{-\alpha L}$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \gamma &= I_2(L) \text{ (луч 1 включен)}/I_2(L) \text{ (луч 1 закрыт)} = \\ &= (1 + \beta)/(1 + \beta e^{-\Gamma L}) \end{aligned}$$

Отсюда основная формула для экспериментального определения коэффициента передачи энергии

$$\Gamma = L^{-1}[\ln(\gamma\beta) - \ln(1 + \beta - \gamma)] \quad (9)$$

Если провести повторное дифференцирование соотношений (7), то после разделения переменных получают волновые уравнения, решение которых дает [5]

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1(0) \cos(\pi\Delta n z/\lambda \cos\theta) - \\ &- E_2(0) \sin(\pi\Delta n z/\lambda \cos\theta) \sin(\psi) \\ E_2 &= E_2(0) \cos(\pi\Delta n z/\lambda \cos\theta) + \\ &+ E_1(0) \sin(\pi\Delta n z/\lambda \cos\theta) \sin(\psi) \end{aligned}$$

Поскольку интенсивности лучей $I_{1,2} = E_{1,2}^2$, после прохождения всего слоя

$$\begin{aligned} I_{2,1}(L) &= E_1^2(0) \cos^2(\pi\Delta n L/\lambda \cos\theta) + \\ &+ E_2^2(0) \sin^2(\pi\Delta n L/\lambda \cos\theta) \sin^2(\psi) \pm \\ &\pm 2E_1(0)E_2(0) \sin(2\pi\Delta n L/\lambda \cos\theta) \sin(\psi) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} I_1(L)/\exp(-\alpha L) &= E_1^2 = (1 - \eta)I_1(0) + \\ &+ \eta I_2(0) - 2[(1 - \eta)\eta I_1(0)I_2(0)]^{0.5} \\ I_2(L)/\exp(-\alpha L) &= E_2^2 = (1 - \eta)I_2(0) + \\ &+ \eta I_1(0) + 2[(1 - \eta)\eta I_1(0)I_2(0)]^{0.5} \end{aligned}$$

(данные работы [8]). Здесь $I_{1,2}(L)$ – измеряемая интенсивность выходного луча 1 или 2 при действии обоих лучей, а дифракционная эффективность [5, 8]

$$\eta = \sin^2(\pi\Delta n L/\lambda \cos\theta) \quad (10)$$

Таким образом, после прохождения слоя наблюдается понижение интенсивности $I_1(L)$ и возрастание $I_2(L)$ на $\Delta I \approx 2[I_1(0)I_2(0)]^{0.5} \sin(2\pi\Delta n L/\lambda \cos\theta)$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе использованы полимерные композиции двух типов. Первый тип – фотохимически модифицированные слои на основе ПГАЭ и СBr₄. Второй тип – смесь ПЭО–ПММА (2 : 98) с добавками нецентросимметричного хромофора ДО-3 и ответственного за транспорт дырок ДЕГ. Компоненты композиций растворяли в ацетоне и наносили на прозрачные подложки, покрытые проводящим слоем. Композиция первого типа после испарения растворителя слоя содержала 0.75 и 0.5 моль/дм³ ПГАЭ и СBr₄ соответственно. В смесь ПЭО–ПММА вводили ДО-3 и ДЕГ в количестве 0.37 и 0.8 моль/дм³ соответственно. Толщина слоев 7–30 мкм.

Слои из ПГАЭ и СBr₄ экспонировали через отверстие в диафрагме полосой 365 нм ртутной лампы до заданной оптической плотности при $\lambda = 647$ нм и затем фиксировали сначала прогревом при 30°C в течение 2 ч, а затем выдерживанием в вакууме (10^{-3} Па) в течение 2 суток. В промежутках между измерениями образцы хранили в вакууме. В результате прогревания и хранения в вакууме улетучивался СBr₄, и слой терял светочувствительность.

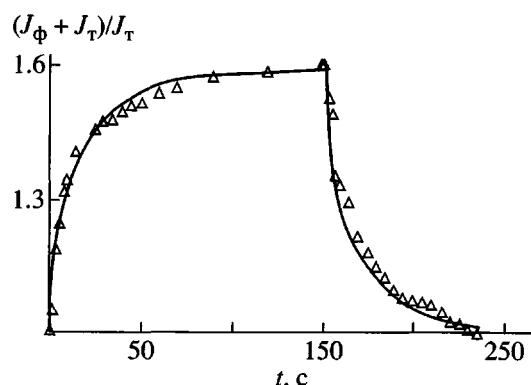


Рис. 3. Изменение отношения $(J_{\phi} + J_t)/J_t$, при включении (в момент $t = 0$) и выключении ($t_1 = 150$ с) лазерного луча 647 нм. Образец ПГАЭ содержит GM^+Br^- , $D(647) = 0.08$. Освещение одним лазерным лучом с интенсивностью $I(0) = 720 \text{ мВт}/\text{см}^2$.

Измерение темнового тока и фототока

Электрическая цепь для измерения темнового тока и фототока представляла собой последовательно включенные источник тока, электроды, между которыми помещен образец, нагруженное сопротивление (2 МОм). Измерение тока сводилось к измерению напряжения на нагрузочном сопротивлении. Использовали ячейку поверхностного типа, состоящую из нанесенных фотолитографическим способом на кварцевую подложку двух хромово-никелевых электродов типа гребенки. Расстояние между электродами 40 мкм, полная длина электродов 1 м. Образцы освещали лазером интенсивностью 72 мВт в условиях, когда площадь луча около 0.1 см^2 .

Измерение фоторефракции

Схема измерения фоторефрактивного эффекта, приведенная на рис. 1, обсуждена выше. Использовали излучение Ar-Kr-лазера с длиной волны 647 нм в случае фотохимически модифицированного ПГАЭ, содержащего хромофор GM^+Br^- , и 514 нм для слоев из полимерной смеси ПЭО-ПММА, содержащей краситель ДО-3. Интенсивности обоих лучей равны и составляют 72 мВт. Размер освещенного пятна на образце около 0.1 см^2 . Как показано на рис. 2, необходимое для создания макроскопической нецентросимметрии постоянное электрическое поле $E_0 \sim 8 \text{ В}/\text{мкм}$ прикладывали нанесением на поверхность слоя отрицательного заряда методом коронного разряда. На рис. 2 знаками минус обозначены отрицательно заряженные частицы, образующиеся при коронном разряде (преимущественно CO_3^-) и формирующие

при осаждении на свободную поверхность полимерного слоя отрицательный поверхностный потенциал U .

Для записи оптических спектров использовали спектрофотометр "Beckman DU-7HS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено выше, в результате фотохимических реакций в композиции из ПГАЭ и CBr_4 образуется хромофор GM^+Br^- с оптическим поглощением в области 600–700 нм. При выбранной концентрации CBr_4 оптическая плотность в области поглощения светочувствительного комплекса $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4 D(365)$ не превышает 0.05, т.е. слой поглощает около 11% падающей энергии, и предельно достижимая оптическая плотность образующегося хромофора близка к $D(647) = 0.7$. Оптическая плотность $D(647)$ возрастает линейно с экспозиционной дозой на участке в области $D(647) < 0.5$. Значение $D(647) = 0.5$ достигается при экспозиционной дозе $H < 300 \text{ мДж}/\text{см}^2$. Квантовый выход образования хромофора GM^+Br^- близок к 0.12. После фиксирования слоев удалением CBr_4 на подложке сохраняется не обладающий фотохимической активностью слой, который состоит только из ПГАЭ на неэкспонированных участках и из ПГАЭ, содержащем хромофор GM^+Br^- , – на экспонированных. Экспонированные участки слоя обладают фотоэлектрической чувствительностью в области действия лазера 647 нм, обусловленной протеканием процессов фотогенерации зарядов и транспорта дырок (см. выше процессы (2) и (2a) соответственно). На рис. 3 показано возрастание отношения фототока к темновому току в ходе освещения и его спад после прекращения освещения в образце, содержащем GM^+Br^- в котором соответствует оптической плотности при 647 нм $D(647) = 0.08$. На рис. 3 сплошные линии отвечают зависимостям

$$(J_{\phi} - J_t)/J_t = 14 - 9 \exp(-t/24) - 4 \exp(-t/2) \quad (11)$$

на участке нарастания фототока при освещении и $(J_{\phi} + J_t)/J_t = 1 + 9 \exp[-(t-t_1)/24] + 4 \exp[-(t-t_1)/2] \quad (11a)$ при спаде фототока после выключения освещения в момент t_1 .

На рис. 4 приведена зависимость темнового тока и отношения максимального фототока к темновому $J_{\phi, \max}/J_t$ от оптической плотности $D(647)$. Видно, что с увеличением содержания GM^+Br^- линейно увеличивается темновой ток, а также возрастает отношение $J_{\phi, \max}/J_t$.

Таким образом, полученные фотохимическим модифицированием композиции из ПГАЭ и GM^+Br^- обладают фотоэлектрической чувствительностью. Они также проявляют нелинейные оптические свойства – генерируют вторую гармонику лазерного излучения, интенсивность которой линейно возрастает с повышением содержания GM^+Br^- [12, 13].

Измерения, которые обычно рассматривают как прямое подтверждение фоторефрактивного эффекта, были проведены на образцах, в которых содержание GM^+Br^- соответствует следующим значениям оптической плотности на длине волны лазера 647 нм: $D(647) = 0.08; 0.20$ и 0.40 . На рис. 5 показано понижение интенсивности луча 1 – I_1 и ее возрастание до исходного значения после включения и выключения луча 2 соответственно при соотношении интенсивностей падающих лучей $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 1$. Там же приведено измеренное в независимом опыте при $\beta = 1$ повышение интенсивности луча 2 – I_2 после включения луча 1 и спад I_2 после выключения луча 1. (Ниже во избежание перегруженности формул интенсивности после прохождения слоя обозначены вместо $I_{1,2}(L)$ как $I_{1,2}$). В этих экспериментах сначала включали один луч, затем корону; момент включения второго луча отмечен стрелкой. Сплошные кривые изменения интенсивности после включения второго луча соответствуют зависимостям

$$I_1/I_{1\text{закр}} = 1 - 0.041[1 - \exp(-t/24)] \quad (12)$$

$$I_2/I_{2\text{закр}} = 1 + 0.041[1 - \exp(-t/24)], \quad (12a)$$

где $I_{1,2\text{закр}}$ – интенсивность луча 1 или 2 при закрытом (с помощью шторок 3, 3' на рис. 1) луче 2 или 1 соответственно. На участке насыщения $\gamma_0 = I_2/I_{2\text{закр}} = 1.041$. На рис. 5 показано также возрастание $I_2/I_{2\text{закр}}$, когда интенсивность $I_2(0)$ понижена до величины, соответствующей $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 2.36$. В этом случае экспериментальным точкам соответствует соотношение

$$I_2/I_{2\text{закр}} = 1 + 0.07[1 - \exp(-t/24)]$$

Фоторефрактивный эффект в ПГАЭ, в котором оптическая плотность хромофора GM^+Br^- составляет $D(647) = 0.2$, представлен на рис. 6. В этом случае, как показано на рис. 6а, сначала измеряли отношение $I_2/I_{2\text{закр}}$ в течение 120 с (момент включения луча 1 отмечен стрелкой), а его выключение – затемненным прямоугольником в начале кривой $I_1/I_{1\text{закр}}$). Далее на том же участке полимерного слоя измеряли отношение $I_1/I_{1\text{закр}}$ (прерывание луча 2 обозначено затемненными прямоугольниками). Как видно, при соотношении интенсивностей падающих лучей $\beta = 1$ отношение $I_1/I_{1\text{закр}}$

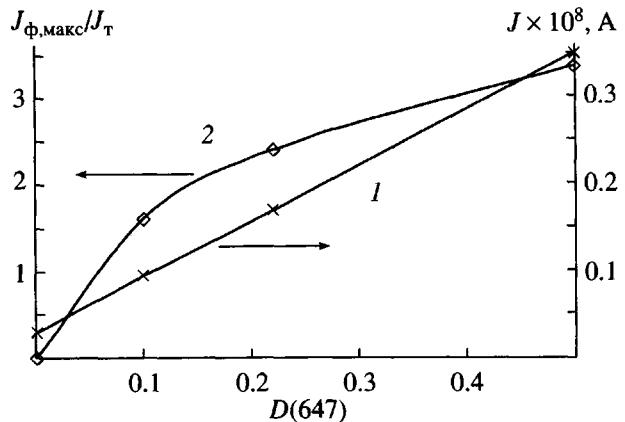


Рис. 4. Зависимость темнового тока J_t (1) и отношения фототока при насыщении $J_{\phi, \text{макс}}$ (рис. 3, после 150 с освещения) к темновому току (2) от $D(647)$.

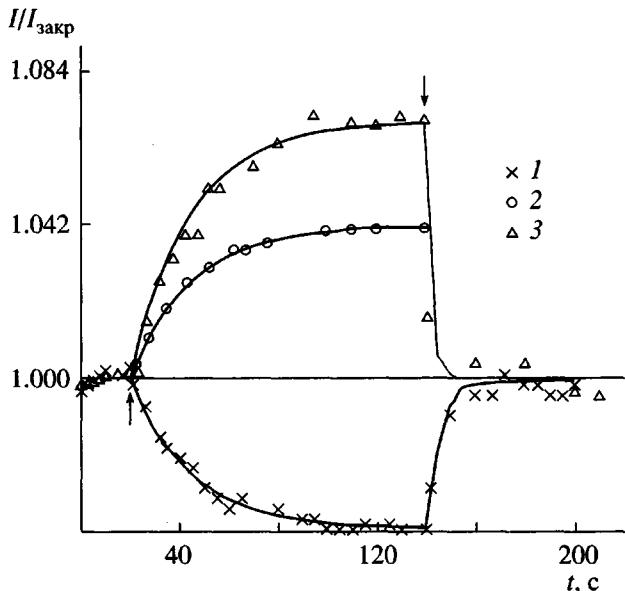


Рис. 5. Измерение фоторефрактивного эффекта двулучевым методом в образце ПГАЭ с содержанием GM^+Br^- , соответствующим $D(647) = 0.08$, при длине волны лазера 647 нм. Изменение отношения $I_1/I_{1\text{закр}}$ (1) и $I_2/I_{2\text{закр}}$ (2, 3) при включении второго луча (стрелка вверх) и возвращение к исходному значению при его выключении (стрелка вниз). $I_{1,2\text{закр}}$ – интенсивности, измеренные при закрытом втором луче. Соотношение интенсивностей падающих лучей $\beta = 1$ (1, 2) и 2.36 (3). Толщина слоя 30 мкм.

при насыщении составляет $\gamma_0 = 1.05$. На рис. 6б приведено измеренное (после записи дифракционной решетки в течение 120 с) на новом участке полимерного слоя отношение $I_2/I_{2\text{закр}}$, когда $I_2(0)$ понижена до отношения $\beta = 4.24$. Показанные резкие

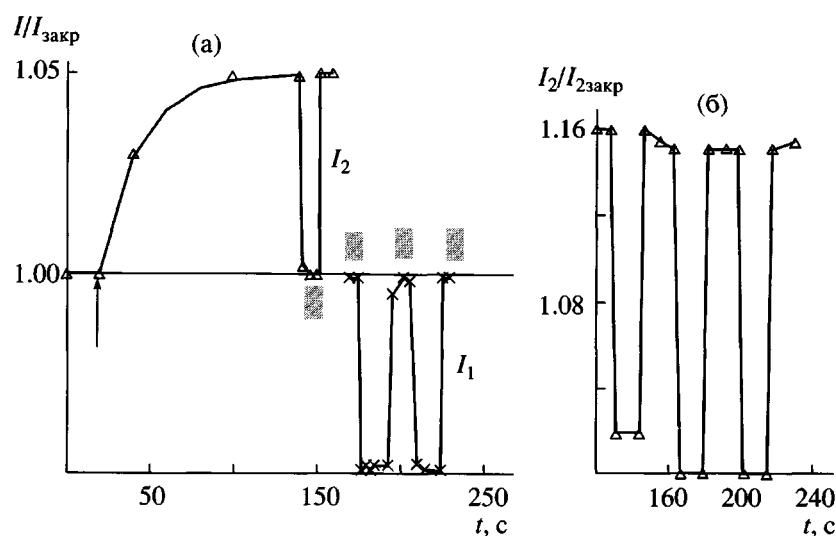


Рис. 6. Изменение отношения $I/I_{\text{закр}}$ в слое ПГАЭ при оптической плотности $D(647) = 0.2$. Толщина слоя 30 мкм. а – сначала измеряли отношение $I_2/I_{2\text{закр}}$ в течение 120 с (момент включения луча 1 отмечен стрелкой, а его выключение – затемненным прямоугольником в начале кривой $I_1/I_{1\text{закр}}$). Затем на том же участке полимерного слоя измеряли отношение $I_1/I_{1\text{закр}}$ (прерывание луча 2 обозначено затемненными прямоугольниками). $I_1(0)/I_2(0) = 1$; б – возрастание отношения $I_2/I_{2\text{закр}}$ при включении луча 1 при $I_1(0)/I_2(0) = 4.24$.

спады отношения $I_2/I_{2\text{закр}}$ до единицы соответствуют перекрыванию луча 1. Видно, что в этих условиях γ_0 значительно увеличивается и составляет ≈ 1.15 .

В таблице приведены экспериментальные условия, а именно, $D(647)$ и β , толщина образца d и $\alpha L = D'/lg e$. Далее даны измеренное отношение γ_0 , произведение ΓL и дифракционная эффективность, оцененные по формулам (9) и (10), коэффициент двулучевого усиления Γ . Оптический путь луча 2 составляет $L = d/\cos(\phi - \theta)$ (рис. 1). Оптическая плотность вдоль направления этого луча

$D' = D/\cos(\phi - \theta)$, где D – оптическая плотность в направлении, перпендикулярном плоскости полимерного слоя.

Измерения фоторефрактивного эффекта в широком диапазоне значений β от 1 до 22 проведены на образцах толщиной 7.4 мкм, имеющих $D(647) = 0.4$ (таблица). Сначала были сняты кривые понижения интенсивности луча 1 и усиления луча 2 при $\beta = 1$, аналогично представленным на рис. 5. Затем измерено усиление луча 2 при $\beta = 4.4$; 12 и 22 (каждое измерение на новом участке экспонированного слоя). На рис. 7 показано, что при

Фоторефрактивные характеристики фотохимически модифицированных слоев ПГАЭ

$D(647)$	β	d , мкм	αL	γ_0	ΓL	η , %	Γ , см^{-1}
0.08	1	30	0.23	1.041	0.082	0.18	21.7
	2.36	30	0.23	1.07	0.098	0.24	26
0.2	1	30	0.51	1.05	0.100	0.25	26.4
	4.24	30	0.51	1.15	0.176	0.76	46.5
0.4	1	7.4	0.92	1.06	0.120	0.4	128.6
	4.4	7.4	0.92	1.10	0.118	0.4	126
	12	7.4	0.92	1.15	0.152	0.64	163
	22	7.4	0.92	1.32	0.292	2.2	313

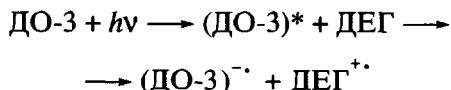
уменьшении интенсивности луча 2 до соотношения $\beta = 22$ достигается его усиление в отношении $\gamma_0 = 1.32$. Сплошная кривая нарастания интенсивности I_2 после включения луча 1 проведена на рис. 7 по соотношению

$$I_2/I_{2\text{закр}} = 1 + 0.32[1 - \exp(-t/24)]$$

Как следует из данных, приведенных на рис. 5–7, постоянная времени изменения $I/I_{\text{закр}}$ при включении второго луча составляет $\tau = 24$ с во всех измеренных образцах независимо от оптической плотности $D(647)$ и совпадает с постоянной времени продолжительной составляющей нарастания (и спада) фототока (формулы (11), (11a)). Следовательно, судя по временным характеристикам фоторефрактивного эффекта, формирование электрического поля E_{sc} определяется замедленной составляющей нарастания фототока.

При высоких оптических плотностях становится заметным возрастание отношения $I(L)_{\text{закр}}/I(L)_{\text{закр}}$ (без короны) каждого луча при приложении постоянного электрического поля E_0 . Эта величина достигает 1.01 и 1.025 для $D(647) = 1$ и 1.95 соответственно. Эффект обусловлен изменением вероятности поглощения света A при изменении ориентации хромофоров в постоянном электрическом поле: $A = A_0 \cos^2 \alpha$, где α – угол между направлениями электрического вектора световой волны и дипольного момента перехода молекулы хромофора из основного в возбужденное состояние. В то же время при оптической плотности $D = 0.2$ этот эффект мал: отношение $I_{2\text{закр}}(L)/I_2(L)_{\text{закр}}$ (без короны) ≈ 1.005 , и не превышает ошибку измерения фоторефрактивной характеристики γ_0 (рис. 6).

Более сложные оптические и электрооптические эффекты обнаруживаются смеси ПЭО–ПММА, содержащие ответственный за дырочный транспорт ДЕГ и нелинейный хромофор–краситель ДО-3. Измерено, что при фотовозбуждении красителя лазером 514 нм возникает фототок, наиболее вероятно, в результате фотопереноса электрона



с захватом электрона акцепторной группой красителя $(-\dot{\text{N}}=\text{O}-)$ и образованием подвижной дырки ДЕГ^+ . Измерения фоторефрактивного эффекта представлены на рис. 8. Показан ход зависимости I_2 после включения луча 1 при $\beta = 1$ и

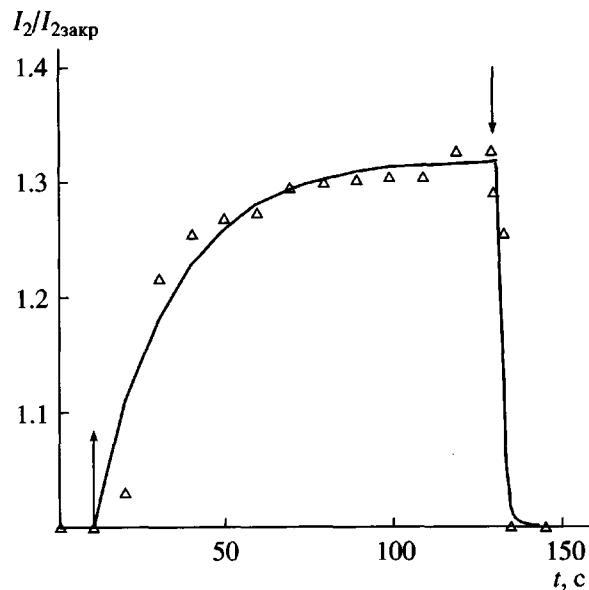


Рис. 7. Возрастание отношения $I_2/I_{2\text{закр}}$ при включении луча 1 при $D(647) = 0.4$ и $I_1(0)/I_2(0) = 22$ в слое, толщиной 30 мкм.

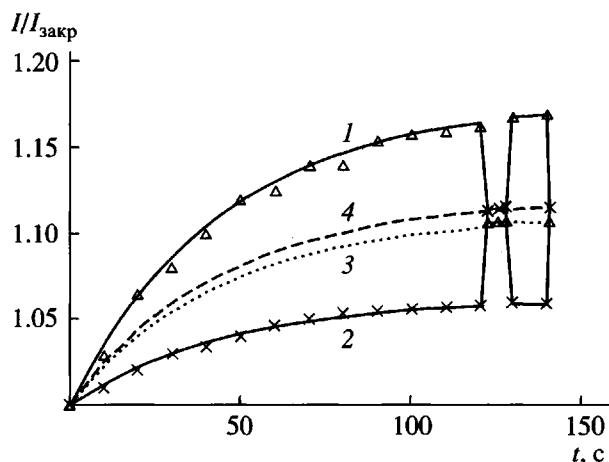


Рис. 8. Измерение фоторефрактивного эффекта в полимерной смеси ПЭО–ПММА с добавками ДО-3 и ДЕГ на длине волны лазера 514 нм. Зависимости $I_2/I_{2\text{закр}}$ (1), $I_1/I_{1\text{закр}}$ (2) при $I_1(0)/I_2(0) = 1$, а также $I_{2\text{закр}}$ (3) и $I_{1\text{закр}}$ (4) от продолжительности освещения.

спад I_2 после выключения луча 1. Второй луч и корона включали одновременно через 15 с после начала освещения образца измеряемым лучом 2 (на рис. 8 этот момент соответствует началу отсчета времени). На рисунке приведен также измеренный в независимом опыте при $\beta = 1$ ход кривой I_1 в результате включения и выключения луча 2.

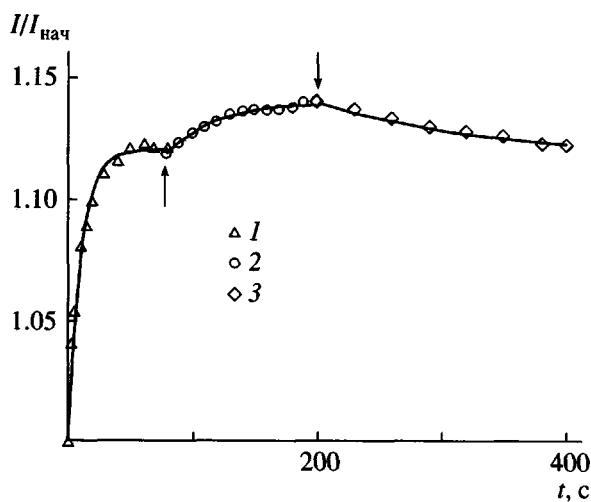


Рис. 9. Изменение интенсивности прошедшего через полимерный слой луча 2 во времени: без дополнительных воздействий (точки к 1), при дополнительном включении постоянного поля $\sim 8 \text{ В/мкм}$ (2) и после его выключения (3). Луч 1 выключен.

Сплошные кривые на рис. 8 соответствуют зависимостям

$$I_2/I_{2\text{закр}} = 1.177 - 0.177 \exp(-t/45)$$

$$I_1/I_{1\text{закр}} = 1.062 - 0.062 \exp(-t/45)$$

для кривых 1 и 2 соответственно. Из рис. 8 видно, что в данной системе в ходе освещения одновременно с фоторефрактивным эффектом обнаруживается возрастание интенсивности обоих лучей. Фоторефрактивный эффект после 120 с освещения обоими лучами составляет $\gamma_0 = I_2/I_{2\text{закр}} = 1.065$. С целью выяснения возможных причин возрастания интенсивности обоих лучей были измерены оптические и электрооптические эффекты; они представлены на рис. 9. Видно, что после включения одного из лучей (луча 2, луч 1 перекрыт) его интенсивность сначала возрастает и затем, после ~ 50 с освещения, достигает насыщения $I/I_{\text{ нач}} = 1.12$. Это увеличение обратимо – при повторном освещении после перекрывания луча на несколько минут достигаются как начальная интенсивность, так и приведенный на рис. 9 ход кривой нарастания интенсивности. Эта кривая может быть представлена зависимостью $I/I_{\text{ нач}} = 1.121 - 0.121 \exp(-t/10)$. На рис. 9 показано также, что включение постоянного электрического поля после $t_1 = 80$ с освещения приводит к дальнейшему небольшому ($\sim 2\%$) увеличению интенсивности: $I/I_{\text{ нач}} = 1.142 - 0.021 \exp[-(t - t_1)/45]$, которая спадает после выключения постоянного

поля (в момент t_2) по замедленной зависимости $I/I_{\text{ нач}} = 1.121 + 0.021 \exp[-(t - t_2)/120]$.

Обратимое возрастание интенсивности света, прошедшего через слой (рис. 9, участок t от 0 до 80 с), наиболее вероятно, обусловлено известной транс-цикло-фотоизомеризацией ароматических азо-соединений [19], которая сопровождается значительным (почти семикратным [20]) уменьшением коэффициента поглощения этого хромофора. Небольшое (2%) дополнительное повышение интенсивности при включении постоянного поля вызвано изменением ориентации хромофора, которое приводит к некоторому понижению коэффициента оптического поглощения из-за упомянутого выше увеличения угла между направлениями электрического вектора световой волны и дипольного момента перехода хромофора из основного в возбужденное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В светочувствительном слое, состоящем из ПГАЭ и CBr_4 , в результате фотохимических реакций возникает изображение отверстия диафрагмы (или любого другого освещенного объекта), которое характеризуется фоторефрактивным эффектом. Изображение обусловлено фотохимическим образованием хромофора GM^+Br^- , который имеет оптическое поглощение в области 600–700 нм с максимумом при 630 нм. После фиксирования (утечивания CBr_4) слой содержит на неэкспонированных участках только ПГАЭ, а на экспонированных – ПГАЭ с добавкой хромофора GM^+Br^- . При фотовозбуждении хромофора лазером 647 нм возникает фототок, обусловленный фотопереносом электрона от донорной аминогруппы на электронно-возбужденный хромофор с последующим образованием захваченных электронов и движущихся дырок. Катионный хромофор GM^+ в присутствии противоиона Br^- характеризуется нецентросимметрией и ответствен за нелинейные оптические свойства, которые проявляются в излучении второй гармоники лазера приложении к образцу постоянного электрического поля. Такое сочетание фотоэлектрических и нелинейных оптических свойств обуславливает возникновение фоторефрактивного эффекта под воздействием двух лучей лазера длиной волны 647 нм. Этот эффект не обнаруживается на неэкспонированных участках. В отличие от подавляющего большинства фоторефрактивных полимерных слоев, в слоях на основе ПГАЭ образуются хромофоры в основной цепи полимера. Концентрацию хромофора можно плавно регулировать, изменяя экспозиционную дозу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashkin A., Boyd G.D., Dziedzic J.M., Smith R.G., Ballman A.A., Levinstein J.J., Nassau K. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 9. № 2. P. 72.
2. Sutter K., Hulliger J., Günter P. // Solid State Commun. 1990. V. 74. P. 867.
3. Ducharme S., Scott J.C., Twieg R.J., Moerner W.E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 1846.
4. Moerner W.E., Silence S.M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 127.
5. Staebler D.L., Amodei J.J. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 3. P. 1042.
6. Kukhtarev N.V., Markov V.B., Odulov S.G., Soskin M.S., Vinetskii V.L. // Ferroelectrics. 1979. V. 22. № 3/4. P. 949.
7. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фотоэффективные кристаллы в когерентной оптике. Санкт-Петербург: Наука, 1992.
8. Yeh P. Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics. New York: Wiley, 1993.
9. Buse K. // Appl. Phys. B. 1997. V. 64. № 3. P. 273.
10. Кобозев О.В., Шандаров С.М., Литвинов Р.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 11. С. 2037.
11. Ванников А.В. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 1995. Т. 40. № 2. С. 75.
12. Гришина А.Д., Перешицко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Костенко Л.И., Аникеев А.В., Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 2. С. 125.
13. Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Mat'zev E.I., Vannikov A.V. // Proc. of SPIE Organic Nonlinear Optical Materials / Ed. by Eich M., Kuzyk M.G. 1999. V. 3796. P. 308.
14. Gorman C.B., Marder S.R. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1993. V. 90. P. 11297.
15. Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В. Динамическая голография. Киев: Наукова думка, 1983.
16. Prasad P.N., Williams D.J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1991.
17. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов / Под ред. Шелмы Д., Зисса Ж. М.: Мир, 1989.
18. Ванников А.В., Гришина А.Д., Рихвальский Р.В., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 507.
19. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
20. Grenkin S.Yu., Bol'shakov B.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 15. P. 1753.

Photochemical Preparation of Photorefractive Polymeric Media

**A. V. Vannikov*, A. D. Grishina*, L. Ya. Pereshivko*, T. V. Krivenko*,
V. V. Savel'ev*, L. I. Kostenko**, and R. W. Rychwalskii*****

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

**Litvinenko Institute of Physicoorganic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Lyuksemburg 70, Donetsk, 340114 Ukraine

***Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology,
S-41296 Göthenborg, Sweden

Abstract—The feasibility of photochemical formation of an image with photorefractive properties in polymer layers was shown. In layers composed of polyhydroxyaminoether and tetrabromomethane, photochemical reactions resulted in the formation of a polycationic chromophore of the Michler's hydrol type with optical absorption at 600–700 nm. The chromophore provides the polymer layers with photovoltaic sensitivity in the red region, second-order nonlinear optical properties, and the photorefractivity produced by two intersecting 647-nm laser beams. The photorefractive effect at different intensity ratios of writing beams (I_1/I_2) in layers differing in their exposure was evaluated. A relative gain in intensity of beam 2 at the expense of the loss in that of beam 1 was 1.04–1.06 at $I_1/I_2 = 1$ and increased to 1.32 as I_2 decreased down to $I_1/I_2 = 22$. The photorefractive effect was compared with that in PEO–PMMA layers doped with a dye having a nonlinear optical properties and with molecules responsible for hole transport.