

УДК 541(64+14):543.422.4

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА И J-АГРЕГАТОВ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ¹

© 2005 г. А. Д. Гришина*, Б. И. Шапиро**, Л. Я. Перешивко*, Т. В. Кривенко*,
В. В. Савельев*, В. И. Берендеев***, R. W. Rychwalski****, А. В. Ванников*

*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

**Научный центр ХИМФОТОПРОЕКТ
125167 Москва, Ленинградский пр., 47

***Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

****Department of Materials Science and Engineering, Chalmers University of Technology
SE-41296 Göteborg, Sweden

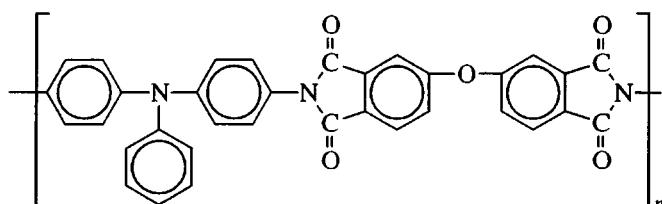
Поступила в редакцию 28.01.2004 г.
Принята в печать 09.07.2004 г.

Рассмотрены фоторефрактивные композиты ИК-диапазона, состоящие из ароматического полиимида и J-агрегатов цианинового красителя, чувствительного к действию лазера длиной волны 1064 нм. При двухлучевой голограммической записи дифракционной решетки фоторефрактивные свойства обеспечивают передачу энергии от луча 1 к лучу 2. Установлено, что направление передачи энергии изменяется в результате ограничения содержания молекулярного кислорода. Обсуждается эффект сокращения постоянной времени формирования дифракционной решетки при повышении концентрации красителя.

ВВЕДЕНИЕ

Фоторефрактивные материалы имеют перспективу использования в оптоэлектронных устройствах, в процессах записи голограмм с коротким временем записи-стирания, для усиления информационных лазерных лучей, особенно в ИК-диапазоне (800–1500 нм), применяемых в современных фотонных технологиях. В настоящее время длинноволновая область фоточувствительнос-

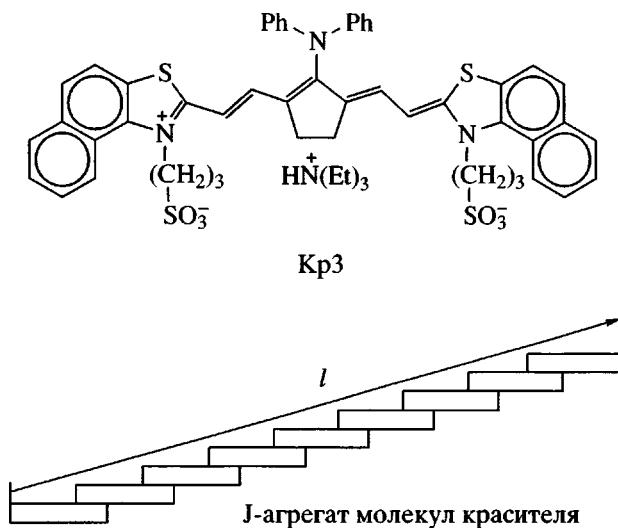
ти фоторефрактивных материалов распространена до 830 нм [1, 2]. Цель настоящей работы – создание фоторефрактивных полимерных композитов, которые обладают фотоэлектрической чувствительностью в области действия Nd:YAG-лазера (1064 нм). Композиты состоят из ароматического ПИ (АПИ) и J-агрегатов цианинового красителя (Кр3). Строение АПИ, Кр3 и J-агрегата приведено ниже.



АПИ

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 2207), Шведской академии наук и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33052).

E-mail: van@elchem.ac.ru (Ванников Анатолий Вениаминович).



Как видно, повторяющееся звено АПИ включает донорный трифениламинный (ТФА) и акцепторный имидный фрагменты.

J-Агрегаты сенсибилизируют композит к ИК-излучению и одновременно являются дипольными хромофорами, ответственными за высокую нелинейную оптическую восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)} = N\gamma \langle \cos^4 \xi \rangle = N\gamma/5 \quad (1)$$

Здесь N , γ и ξ – соответственно концентрация хромофоров, их электронная молекулярная поляризуемость третьего порядка и угол между главной осью хромофора и направлением приложенного к слою постоянного электрического поля E_0 .

В случае низкомолекулярных хромофоров восприимчивость $\chi^{(3)}$ мала, тогда как цианиновые красители с оптическим поглощением в длинноволновой области [3] и особенно J-агрегаты красителей [4–7] имеют исключительно высокую объемную восприимчивость третьего порядка, достигающую 2.7×10^{-13} ед. СИ [7], вследствие делокализации электронного возбуждения по всей длине J-агрегата, состоящего из 10–100 молекул красителей. Как известно [6–8], восприимчивость третьего порядка возрастает с увеличением общей протяженности системы сопряженных связей l в хромофоре по соотношению

$$\chi^{(3)} = a\gamma l^{2.4 \pm 0.1}$$

При измерении фоторефрактивного эффекта применяют голограммическую установку и изме-

рительную ячейку, показанную на рис. 1. При пересечении двух лазерных лучей возникает интерференция, и в области светлых интерференционных полос (сплошные линии внутри слоя) происходит генерация электрон-дырочных пар. Заряды разных знаков смещаются в приложенном поле E_0 в противоположном направлении и постепенно захватываются в ловушки. В большинстве разработанных фоторефрактивных полимерных материалах дырки более подвижны, чем электроны, и смещаются на большее расстояние от интерференционной полосы. На рис. 1 условно показано, что электроны захватываются в области ярких интерференционных полос, а дырки смещаются в темные области, т.е. на расстояние $\Lambda/2$, где Λ – расстояние между яркими интерференционными полосами. Разделенные электроны и дырки формируют периодическое поле пространственного заряда E_{sc} , направленное перпендикулярно интерференционным полосам (по оси x).

Как видно на рис. 1, максимум поля E_{sc} оказывается смещенным в пространстве относительно светлой интерференционной полосы на расстояние $-\Lambda/4$, или на фазу $\psi = -90^\circ$. Ниже будет показано, что в изучаемых средах подвижны и дырки и электроны, и максимумы поля E_{sc} смещаются относительно интерференционных полос на фазу $\psi \ll 90^\circ$ в направлении как положительных, так и отрицательных значений x : $E_{sc} = E_{sc}^0 \cos[(2\pi x/\Lambda) \pm \psi]$. Возникновение периодического поля пространственного заряда приводит к пространственной модуляции показателя преломления Δn , т.е. к формированию дифракционной решетки, смещенной

на фазу ψ относительно интерференционной полосы:

$$\Delta n = 2\pi\chi^{(3)}E_t E_{sc}^0 \cos[(2\pi x/\Lambda) \pm \psi]/n \quad (2)$$

Здесь $E_t = E_0 + E_{sc}$ – суммарное периодическое поле. Формула (2) соответствует взаимодействию электрического вектора электромагнитной волны (1064 нм) с произведением $E_t E_{sc}$ посредством электрооптического эффекта Керра. Именно в формировании дифракционной решетки, смещенной по фазе относительно интерференционных полос, заключается фоторефрактивный эффект. В результате такого фазового смещения после прохождения полимерного слоя один из лучей усиливается за счет погашения другого луча – усиливается тот луч, который распространяется от интерференционной полосы к дифракционной решетке.

Итак, в отличие от ранее разработанных методов формирования фоторефрактивных полимерных слоев, в которых запись голограммы основана на ориентационной поляризации дипольных хромофоров [9–11], в новых материалах используется быстрая (короче 10⁻⁹ с) электронная поляризация. Поэтому основные характеристики фоторефрактивных композитов определяются не вращательной диффузией дипольных хромофоров в полимерной среде, а квантовым выходом зарядов и их подвижностью [12, 13].

В настоящей работе проведен анализ влияния концентрации красителя и молекулярного кислорода на основные фоторефрактивные характеристики полимерного композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Метод получения J-агрегатов был приведен в работах [12, 13]. Он включал неоднократное нагревание вязкого раствора АПИ и тиакарбоцианинового красителя в хлороформе до 60°C и последующее медленное охлаждение до 20°C. В качестве электродов применяли прозрачную проводящую пленку из ITO ($In_2O_3 : SnO_2$), нанесенную на стеклянную подложку. Для снижения инжекции дырок из анода в слой на поверхность ITO напыляли пленку Al_2O_3 толщиной в несколько нанометров. Затем на поверхность пленки Al_2O_3 поливали приготовленный вязкий раствор полимерного композита. После улетучивания

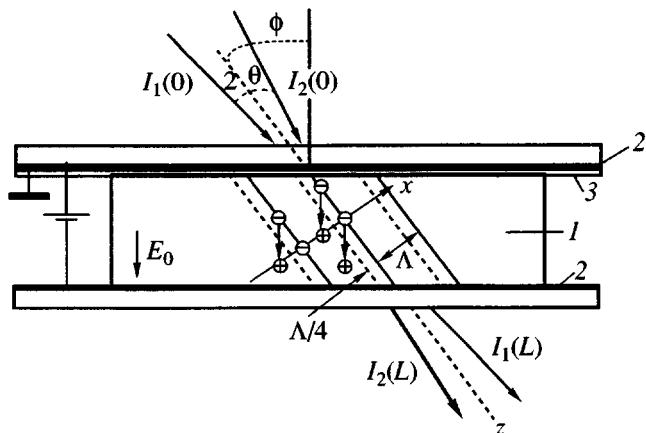


Рис. 1. Ячейка для измерения фоторефрактивного эффекта. Полимерный слой (1), прозрачные электроды из пленки ITO (2), прослойка из Al_2O_3 (3). $I_1(0)$, $I_2(0)$ и $I_1(L)$, $I_2(L)$ – интенсивности входных и выходных лучей 1 и 2 соответственно. Сплошные линии внутри слоя отмечают положение ярких интерференционных полос, пунктирные – положение максимумов модуляции коэффициента преломления Δn (см. соотношение (2)).

хлороформа полимерные слои имели толщину 3.8–6.5 мкм. Ниже сопоставлены фоторефрактивные свойства композитов, содержащих 0.3–0.4 (низкие концентрации) и 0.7–2.8 мас. % Кр3 (более высокие концентрации). С целью выяснения роли молекулярного кислорода готовили образцы, в которых на поверхность полимерного слоя вакуумным испарением наносили пленку ПВС, которая ограничивает содержание молекулярного кислорода в полимерном слое [14].

Оптические спектры записывали на спектрофотометре “Ocean Optics PC2000” (Diode Array Fiber Optic Spectrophotometer). При измерении фототока j_ϕ на поверхность полимерного слоя наносили серебряную пасту. О наличии нелинейности третьего порядка судили по генерации второй гармоники лазерного излучения без предварительной ориентации J-агрегатов, когда интенсивность J генерированной слоем второй гармоники дается соотношением $J^{0.5} \sim (\chi^{(3)} E_0)$. Было установлено, что вторая гармоника возникает сразу при включении поля E_0 и исчезает при его выключении. Генерация второй гармоники здесь связана с нелинейностью третьего порядка, поскольку при хаотическом распределении нелинейных хромофоров нелинейная восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)} = N\beta \langle \cos^2 \zeta \rangle$ (β – молекулярная поляризу-

Таблица 1. Основные характеристики образцов различных серий

Серия, №	Строение образцов	d , мкм	Кр3, мас. %	α , см ⁻¹	Измеренные характеристики
1	ITO/Al ₂ O ₃ /композит/Ag	6.3	0.4	43.4	Зависимость фототока от поля E_0
	ITO/Al ₂ O ₃ /композит/ITO	6.3	0.4	43.4	Фоторефракция, дифракционная эффективность
2	ITO/Al ₂ O ₃ /композит/отрицательный заряд	3.8	2.8	303	Фоторефракция
3	ITO/Al ₂ O ₃ /композит/ПВС/отрицательный заряд	6.3	0.34	36.5	Фоторефракция, дифракционная эффективность
4	ITO/Al ₂ O ₃ /композит/ПВС/отрицательный заряд	6.5	0.7	75.2	Фоторефракция

емость второго порядка) равняется нулю, так как среднее значение $\langle \cos^3 \xi \rangle = 0$.

Как отмечалось выше, при измерении фоторефрактивного эффекта полимерный слой освещался на голограммической установке двумя лучами Nd:YAG-лазера с непрерывной генерацией длины волны 1064 нм (рис. 1). Интенсивность каждого луча равна 0.14 Вт/см². Угол между падающими лучами $2\theta = 15^\circ$, угол между биссектрисой этого угла и нормалью к поверхности $\phi = 45^\circ$. Постоянное электрическое поле E_0 прикладывали, используя образцы, в которых полимер находился между двумя электродами из ИТО (рис. 1). Во избежание пробоя по краям полиимидного слоя наносили ПС и затем прижимали верхний электрод. Применили также ячейки со свободной верхней поверхностью слоя, на которой создавали от-

рицательный поверхностный потенциал нанесением отрицательно заряженных частиц CO_3^- , полученных коронным разрядом в воздухе вблизи свободной поверхности образца.

Дифракционную эффективность η измеряли по снижению интенсивности третьего луча Не-Не-лазера (633 нм), направленного параллельно лучу 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационный эффект

Ниже сопоставлены фоторефрактивные свойства образцов четырех серий, характеристики которых приведены в табл. 1. Образцы серии 1 содержали Кр3 в количестве ~0.4 мас. %. В образцах серии 2 содержание красителя увеличено до 2.8 мас. %. Рисунок 2 демонстрирует спектр оптического поглощения образца этой серии. Как видно, в ближней ИК-области спектр имеет слабое поглощение мономерной формы в области 840–950 нм и поглощение J-агрегатов с максимумом при 1020 нм и длинноволновой границей вблизи 1100 нм. Оптическое поглощение при 1064 нм соответствует коэффициенту поглощения $\alpha(1064) = A/d = 303 \text{ см}^{-1}$.

Кинетические кривые двухлучевого взаимодействия были измерены на образцах серии 1 при равных интенсивностях входных лучей $I_1(0) = I_2(0) = 0.14 \text{ Вт/см}^2$, в диапазоне полей $E_0 = 16$ –96 В/мкм при отрицательном потенциале на электроде на выходе лучей (рис. 1). В этих условиях при включении обоих лучей интенсивность луча 2 увеличивалась, а луч 1 погашался. Следователь-

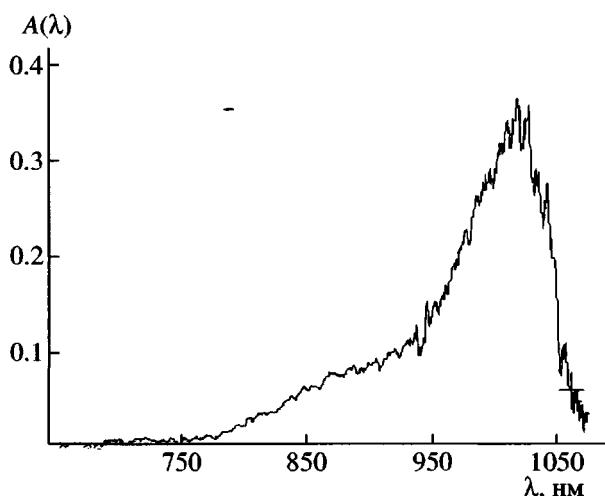


Рис. 2. Спектр оптического поглощения композита из АПИ и Кр3 (2.8 мас. %). Толщина полимерного слоя $d = 3.8 \text{ мкм}$.

но, формировалась дифракционная решетка, смещенная относительно интерференционных полос на фазу $-\psi$, что свидетельствует о большей подвижности дырок по сравнению с электронами.

На рис. 3 показана кинетическая кривая усиления луча 2 на образце серии 1, измеренная в ячейке типа сандвич ITO/Al₂O₃/полимерный композит/ITO при такой последовательности операций: в момент $t = 0$ включали луч 2 и измеряли его интенсивность на выходе из ячейки $I_2(L)_{t=0}$. Затем прикладывали поле E_0 , интенсивность луча 2 при этом не изменялась, и через несколько секунд включали луч 1. Относительное возрастание интенсивности луча 2 во времени после включения луча 1 $I_2(L)$, может быть представлено зависимостью (плавно возрастающая кривая на рис. 3):

$$\begin{aligned} I_2(L)/I_2(L)_{t=0} &= \gamma = \\ &= 1 + (\gamma_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь τ – постоянная времени формирования решетки (время отклика) при 20°C, γ_0 – фактор усиления, или отношение интенсивностей $I_2(L)/I_2(L)_{t=0}$ в условиях, когда $I_2(L)_t$ достигает насыщения (рис. 3). Фактор γ_0 был измерен при различных значениях E_0 (табл. 2). В табл. 2 приведен коэффициент двухлучевого усиления Γ , рассчитанный по известной формуле $\Gamma L = [\ln(\gamma_0\beta) - \ln(1 + \beta - \gamma_0)]$ [10], которая при равной интенсивности падающих лучей $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 1$ приобретает вид

$$\Gamma L = \ln[\gamma_0/(2 - \gamma_0)], \quad (4)$$

где $L = d/\cos(\phi - \theta)$ – оптический путь луча 2, $(\phi - \theta) = 37.5^\circ$ – угол его наклона по отношению к нормали к поверхности слоя (рис. 1).

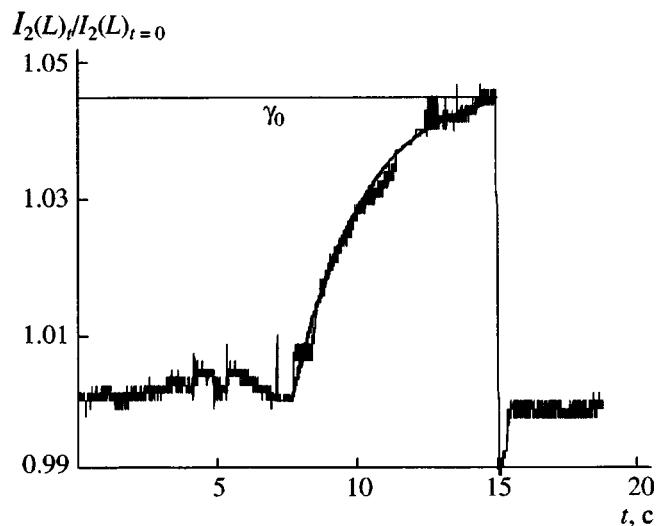


Рис. 3. Кинетическая кривая двухлучевого усиления луча 2 для образца серии 1. $I_2(L)_t$ – нарастание интенсивности луча 2 после включения луча 1, $I_2(L)_{t=0}$ – интенсивность луча 2, когда луч 1 выключен. АПИ содержит 0.4 мас. % Кр3. Толщина полимерного слоя $d = 6.3$ мкм, $E_0 = 96$ В/мкм.

В табл. 2 приведены также τ – постоянная времени формирования дифракционной решетки (время отклика) и $\Gamma - \alpha$ – “чистый” или полезный коэффициент усиления, равный разности между коэффициентами усиления и поглощения в слое. Как видно, коэффициент двухлучевого усиления возрастает от 45.8 до 143.6 см⁻¹ при увеличении E_0 от 16 до 96 В/мкм. Соответственно полезный коэффициент усиления $\Gamma - \alpha$ увеличивается от 2.4 до 100.2 см⁻¹. Коэффициент Γ связан с максимальной модуляцией показателя преломления Δn соотношением

$$\Gamma = 4\pi\Delta n \cos 2\theta \sin \psi / \lambda \quad (5)$$

Таблица 2. Основные фотопрерективные характеристики образцов серий 1 и 2 (по табл. 1)

Серия, №	α , см ⁻¹	E_0 , В/мкм	γ_0	τ , с	ΓL	Γ , см ⁻¹	η , %	Δn	ψ , град	$\Gamma - \alpha$, см ⁻¹
1	43.4	16	1.015	3.2	0.03	45.8	–	–	–	2.4
	43.4	38	1.024	–	0.05	74.3	0.4	0.003	-15.2	30.9
	43.4	58	1.03	–	0.06	91.6	0.8	0.004	-13.2	48.2
	43.4	77	1.034	–	0.07	103.8	1.0	0.004	-13.3	60.4
	43.4	96	1.047	2.5	0.09	143.6	–	–	–	100.2
	303	15	1.135	0.09	0.27	569	–	–	–	266

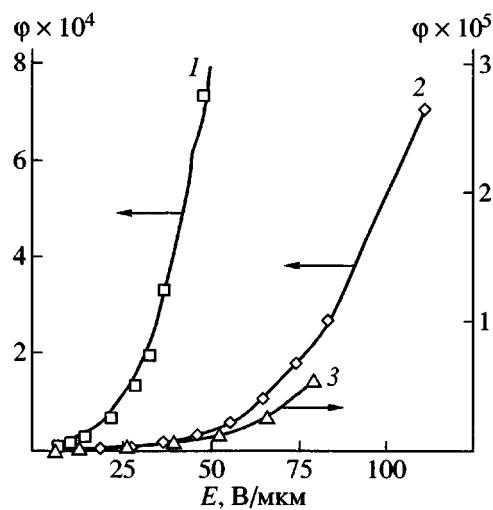


Рис. 4. Полевые зависимости квантового выхода подвижных дырок $\phi(E_0)$ в композитах из АПИ и J-агрегатов красителей 2 (1), 1 (2) и 3 (3) при действии Не-Не-лазера (633 нм, интенсивность 60 мВт/см²) (1, 2) и Nd:YAG-лазера (1064 нм, 5.2 Вт/см²) (3). Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по Онзагеру.

Измерение дифракционной эффективности η , которая не зависит от фазового сдвига, дало возможность оценить максимальную модуляцию показателя преломления Δn по формуле

$$\Delta n = [\arcsin(\eta^{0.5})] \times \times \lambda [\cos(\phi - \theta) \cos(\phi + \theta)]^{0.5} / (\pi d \cos 2\theta) \quad (6)$$

Здесь $(\phi + \theta) = 52.5^\circ$ – угол наклона луча 1 к нормали к поверхности слоя (рис. 1). Подстановка полученного значения Δn в формулу (5) дает возможность определить фазовый сдвиг ψ . Дифракционная эффективность была измерена по снижению интенсивности третьего, считающегося луча (633 нм), интенсивность которого на порядок ниже, по сравнению с записывающими лучами. Как упоминалось выше, луч 3 направлен вдоль луча 1. Была применена такая последовательность включений: сначала включали считающий луч 3, затем записывающие решетку лучи 1 и 2; через секунду прикладывали поле E_0 . В отсутствие электрического поля интенсивность прошедшего через слой луча дается, как $I_3(E = 0)$. Приложение поля E_0 обеспечивало условия для формирования дифракционной решетки. Вследствие дифракции интенсивность прошедшего через слой луча 3 снижалась и достигала постоянного значения $I_3(E = E_0)$. После выключения поля

интенсивность луча 3 возвращалась к исходному значению $I_3(E = 0)$. Величину η определяли по формуле

$$\eta = [I_3(E = 0) - I_3(E = E_0)]/I_3(E = 0) \quad (7)$$

Экспериментальные значения η , модуляция Δn и фазовый сдвиг ψ , оцененные по формулам (7), (6) и (5) соответственно, также приведены в табл. 2. Как видно, полученный сдвиг ψ значительно меньше предельного значения $\psi = -90^\circ$, которое соответствует захвату электронов в ловушки в области ярких интерференционных полос и смещению в поле E_0 максимальной плотности дырок в середину между освещенными полосами. В табл. 2 показано, что образцы серии 1 имеют достаточно продолжительную постоянную времени формирования дифракционной решетки $\tau = 2.5$ –3.2 с. Скорость формирования дифракционной решетки $1/\tau = \partial(\Delta n)/\partial t$ равна скорости образования периодического поля E_{sc} , т.е. скорости накопления разделенных зарядов, и определяется эффективностью фотогенерации свободных носителей заряда ϕ :

$$\begin{aligned} \partial(\Delta n)/\partial t &\sim \partial E_{sc}/\partial t \sim \partial N_{cc}/\partial t = \\ &= [\phi I_0 (1 - 10^{-A(\lambda)})/hv] - N_{cc}/t_{cc} \end{aligned} \quad (8)$$

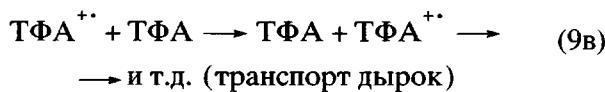
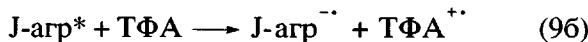
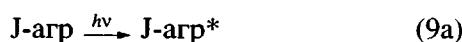
Здесь ϕ равно отношению числа генерированных заряженных носителей N_{cc} к числу поглощенных фотонов, $hv (= 1240/1064) = 1.165$ эВ – энергия фотона при длине волны 1064 нм; t_{cc} – время жизни фотогенерированных подвижных зарядов; λ и I_0 – длина волны и интенсивность действующего лазерного излучения; $A(\lambda)$ – оптическое поглощение на длине волны лазера; $(1 - 10^{-A(\lambda)})$ – поглощенная в слое часть световой энергии.

Для оценки ϕ измеряли зависимость фототока $j_{ph}(E_0)$ от приложенного поля E_0 . Эффективность фотогенерации рассчитывали по формуле [12, 13]

$$\phi(E_0) = j_{ph}(E_0)hv/[eI_0(1 - 10^{-A(\lambda)})]$$

На рис. 4 приведены измеренные полевые зависимости $\phi(E_0)$ в композитах из АПИ и J-агрегатов Кр3 при действии Nd:YAG-лазера (1064 нм, интенсивность 5.2 Вт/см²). Даны также значения, измеренные ранее [15, 16] в композитах из АПИ, содержащих J-агрегаты красителей Кр1 и Кр2, чувствительные к длине волны 633 нм. Примене-

ние теории Онзагера (расчет по формуле, приведенной в работе [17]) (сплошные кривые), позволило определить, что квантовый выход образования электрон-дырочных пар, избежавших геминальной рекомбинации, $\phi_0 = 1$ (расстояние между зарядами внутри пары $r_0 = 14.1 \text{ \AA}$) для J-агрегатов Kр2 и снижается до $\phi_0 = 0.2$ ($r_0 = 12 \text{ \AA}$) для Kр1 [12, 13]. Как показано на рис. 4, композит из АПИ и J-агрегатов Kр3 имеет наименьшие значения $\phi(E_0)$, которые соответствуют квантовому выходу электрон-дырочных пар $\phi_0 = 0.05$ ($r_0 = 12 \text{ \AA}$). Такое снижение ϕ_0 полностью отвечает представлениям [15, 16], согласно которым при низкой концентрации J-агрегатов транспортными центрами для дырок являются трифениламинные фрагменты АПИ (см. выше), и фотогенерация и транспорт зарядов (дырок) осуществляются по схеме



Квантовый выход дырок (TФА^{+}) зависит от свободной энергии ΔG реакции (9б) переноса электрона от ТФА на фотовозбужденный J-агрегат. Взаимное положение энергетических уровней и, следовательно, величину ΔG можно оценить по равновесным окислительно-восстановительным потенциалам ($E_{1/2}^{\text{red-ox}}$) компонентов, участвующих в реакции (9б) (рис. 5). Энергетическая шкала, отсчитанная от нулевого вакуумного уровня, связана с потенциалами хорошо известным соотношением $E = 4.64 + e(E_{1/2}^{\text{red-ox}})$. Здесь значение 4.64 эВ соответствует положению уровня насыщенного каломельного электрода (н.к.э.), относительно которого измерены окислительно-восстановительные потенциалы.

Согласно работе [18], при переходе цианиновых красителей из молекулярной формы в J-агрегаты их равновесные потенциалы окисления углубляются на $\Delta E = 0.07 \text{ эВ}$. Поскольку для Kр3 $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Kр3}) = 0.5 \text{ В}$, потенциал окисления J-агрегата принимает значение $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{J-агр}) = 0.57 \text{ В}$. Потенциал восстановления J-агрегата углубляется на

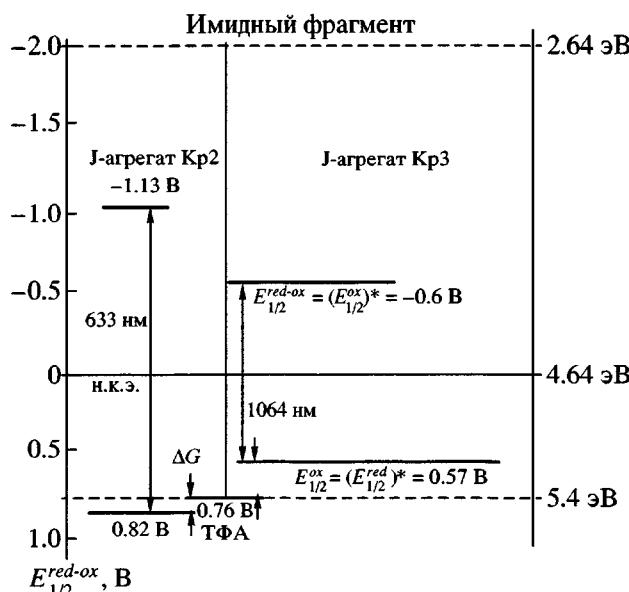


Рис. 5. Взаимное положение равновесных окислительных и восстановительных потенциалов АПИ ($E_{1/2}^{\text{ox}}$ донорного звена – ТФА и $E_{1/2}^{\text{red}}$ акцепторного имидного фрагмента) и J-агрегатов Kр2 и Kр3. Показана ΔG свободная энергия реакции (9б) для J-агрегатов Kр2 и Kр3.

$\Delta E + \Delta h\nu_{\max}$ по отношению к соответствующему уровню молекулярного красителя $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{Kр3}) = -0.8 \text{ В}$. Здесь $\Delta h\nu_{\max} = (h\nu_{1,\max} - h\nu_{2,\max}) = 0.13 \text{ эВ}$ – разность между энергиями оптических переходов в максимуме поглощения молекулярной формы красителя и J-агрегатов соответственно. Таким образом, равновесные потенциалы восстановления J-агрегата в основном и фотовозбужденном состоянии оцениваются соответственно, как $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{J-агр}) = -0.6 \text{ В}$ и $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{J-агр}^*) = (E_{1/2}^{\text{red}}(\text{J-агр}) - h\nu/e) = 0.57 \text{ В}$ ($h\nu = 1.165 \text{ эВ}$ – энергия оптического перехода при 1064 нм и $h\nu/e = 1.165 \text{ В}$). Как следует из приведенных выше оценок, $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{J-агр}^*) = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{J-агр})$. Переход электрона с основного уровня ТФА на фотовозбужденный J-агрегат по реакции (9б) отвечает свободной энергии $\Delta G = e[E_{1/2}^{\text{red}}(\text{J-агр}^*) - E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{TФА})]$ или $e[E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{J-агр}) - E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{TФА})]$. Поскольку $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{TФА}) = 0.76 \text{ В}$ (н.к.э.), фотообразование подвижной дырки по реакции (9б) в случае J-агрегатов Kр3 соответствует положительной свободной энергии $\Delta G = 0.19 \text{ эВ}$, т.е. является активационным процессом. В то же время для J-агрегатов Kр2 свободная энергия реакции (9б)

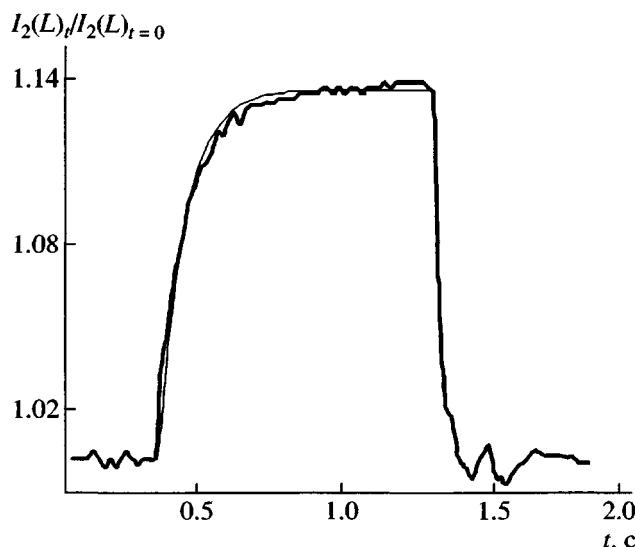


Рис. 6. Изменение интенсивности луча 2 $I_2(L)$ при включении и выключении луча 1 в образце серии 2 (табл. 1, Кр3 – 2.8 мас. %). Nd:YAG-лазер (длина волны 1064 нм, интенсивность 0.14 Вт/см²). Ячейка типа ИТО/Al₂O₃/композит/отрицательный заряд нанесен коронным разрядом (см. текст). Толщина слоя 3.8 мкм, $E_0 \sim 15$ В/мкм.

имеет отрицательное значение $\Delta G = -0.06$ эВ, т.е. перенос электрона является энергетически выгодным процессом. Основной уровень ТФА почти совпадает с уровнем ($E_{1/2}^{\alpha}$) J-агрегатов Кр1 [15, 16]. Такое распределение ΔG в целом согласуется с соответствующим снижением квантового выхода в ряду Кр2 > Кр1 > Кр3 (рис. 4).

Согласно выражению (8), скорость записи фотопрерывательной дифракционной решетки ($(\partial(\Delta n)/\partial t)$ определяется фотогенерационной эффективностью образования подвижных носителей заряда и, в конечном счете, свободной энергией активации ΔG . В настоящей работе постоянная времени аппаратуры была снижена от 20 до 5 мс. Оказалось, что время отклика в композитах из АПИ и J-агрегатов Кр2 очень короткое – около 5 мс, а в случае Кр1 – 2–3 с [15, 16]. Для композитов из АПИ и J-агрегатов Кр3 это время около 2.5–3.2 с (табл. 2, образцы серии 1).

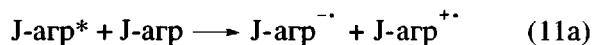
Таким образом, в композитах из АПИ и J-агрегатов красителей постоянная времени записи дифракционной решетки τ в значительной степени определяется свободной энергией ΔG образования подвижной дырки в результате перехода эле-

ктрона от транспортного центра (ТФА в полимерной цепи) на фотовозбужденный J-агрегат.

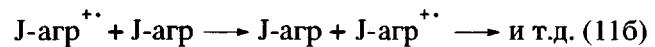
Кинетическая кривая двухлучевого усиления в композите серии 2 (табл. 1), в котором содержание Кр3 увеличено до 2.8 мас. %, показана на рис. 6. Образец имел строение ИТО/Al₂O₃/полимерный композит/отрицательный потенциал, нанесенный коронным разрядом (E_0 около 15 В/мкм). Экспериментальная кривая совпадает с зависимостью

$$\gamma = 1 + 0.135[1 - \exp(-(t - t_0)/0.09)] \quad (10)$$

(плавная кривая), т.е. $\gamma_0 = 1.135$ и $\tau = 0.09$ с. Из со-поставления хода кинетических кривых, показанных на рис. 3 и 6, следует, что в результате увеличения концентрации красителя от 0.4 до 2.8 мас. % время отклика τ сократилось от ~3.2 с до 0.09 с, а также значительно возросло “чистое” усиление $\Gamma - \alpha$ (табл. 2). Такое сокращение τ может быть обусловлено следующей причиной. При низкой концентрации J-агрегаты разделены между собой, поэтому транспортными центрами являются звенья ТФА. Продолжительное время τ определяется высокой энергией активации ΔG реакции (9б). При большой концентрации Кр3 возможен транспорт дырок в результате перескоков по J-агрегатам красителя, в этом случае полимер не участвует в дырочном транспорте. Прыжковый транспорт заряженных носителей в композитах, содержащих J-агрегаты, подробно изучен ранее [19]. При высокой концентрации красителя после фотовозбуждения J-агрегата (реакции (9а)) вместе процессов (9б) и (9в) протекает реакция



и далее осуществляется транспорт дырок по J-агрегатам



В результате свободная энергия снижается почти до нуля, что и приводит к столь значительному сокращению постоянной времени формирования дифракционной решетки. Как показано в табл. 2, высокая концентрация красителя обуславливает высокий коэффициент усиления $\Gamma = 569$ см⁻¹, и несмотря на высокий коэффициент поглощения, равный 303 см⁻¹, “чистое” усиление сохраняет высокое значение $\Gamma - \alpha = 266$ см⁻¹.

Влияние молекулярного кислорода

В настоящем разделе приводятся фототрефрактивные характеристики образцов серий 3 и 4 (табл. 1), свободная поверхность которых покрыта пленкой ПВС, ограничивающей содержание в слое молекулярного кислорода [14]. Принципиальным отличием образцов этих серий от рассмотренных в предыдущем разделе является то, что при двухлучевом воздействии и отрицательном потенциале на выходном электроде усиливается луч 1, а не луч 2, который в этих условиях ослабевает. Следовательно, в результате нанесения пленки ПВС на фототрефрактивный слой дифракционная решетка смещается относительно интерференционных полос в направлении, противоположном показанному на рис. 1 (т.е. на фазу $+\psi$, а не на $-\psi$). Отсюда следует, что в результате снижения содержания O_2 электроны становятся более подвижными, чем дырки.

Кинетическая кривая двухлучевого усиления интенсивности луча 1 $I_1(L)_t$ в образце серии 4 показана на рис. 7. Кривые образцов серий 3 и 4 аппроксимируются зависимостями

$$I_1(L)_t / I_1(L)_{t=0} = \\ = 1 + (\gamma_0 - 1) \{ 1 - \exp[-(t - t_0)/\tau] \},$$

где при поле $E_0 \approx 15$ В/мкм фактор усиления при насыщении γ_0 и время отклика τ составляют 1.04 и 1.3 с в образцах серии 3 и 1.072 и 0.08 с в образцах серии 4. Основные характеристики образцов серий 3 и 4 приведены в табл. 3. В отличие от дырок переход отрицательных зарядов от J-агр⁻, образующихся в результате реакций (9а) и (9б), на низший незаполненный уровень АПИ практически невозможен (равновесный потенциал восстановления имидного фрагмента близок к $E_{1/2}^{red} = -2$ В (н.к.э.) (рис. 5). Оптический спектр демонстрирует слабое поглощение мономерной формы Кр3, имеющей максимум при 880 нм, т.е. указывает на то, что подавляющая часть молекул Кр3 находится в J-агрегированном состоянии. Отсюда

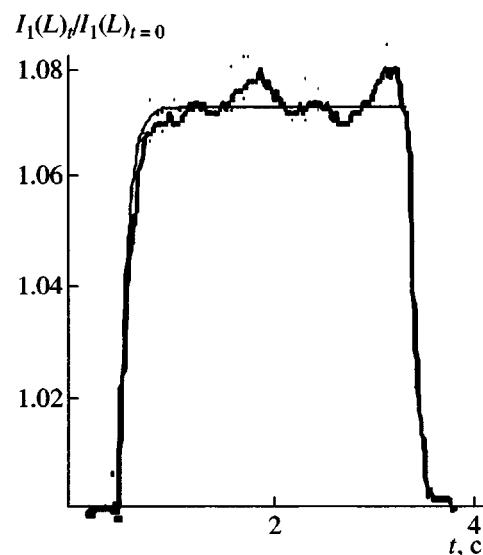
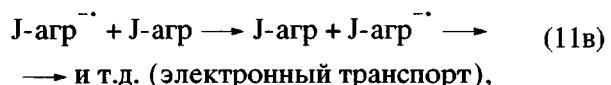


Рис. 7. Изменение интенсивности луча 1 $I_1(L)$ при включении и выключении луча 2 в образце серии 4 (табл. 1, Кр3 – 0.7 мас. %). Nd:YAG-лазер (длина волны 1064 нм, интенсивность 0.14 Вт/см²). Ячейка типа ИТО/Al₂O₃/композит/ПВС/отрицательный заряд нанесен короной (см. текст). Толщина слоя 6.5 мкм, $E_0 \sim 15$ В/мкм.

мономерная форма красителя не может принимать заметного участия в электронном транспорте. По-видимому, после реакции (11б), свободная энергия которой близка к нулю, в электронном транспорте принимают участие только J-агрегаты



и характеристики формирования поля пространственного заряда E_{sc} (следовательно, дифракционной решетки, согласно формуле (2)) определяются вероятностью электронного прыжка между J-агрегатами: $\propto \exp(-2R/\rho_0)$. Здесь R – расстояние между J-агрегатами, ρ_0 – постоянная спада волновой функции J-агрегата. Уменьшение расстояния R при увеличении концентрации J-агрегатов может привести к показанному в табл. 3 сокраще-

Таблица 3. Основные фототрефрактивные характеристики образцов серий 3 и 4 (по табл. 1)

Серия, №	E_0 , В/мкм	α , см ⁻¹	γ_0	τ , с	Γ , см ⁻¹	η , %	Δn	ψ , град	$\Gamma - \alpha$, см ⁻¹
3	15	36	1.04	1.3	100	7	0.01	4.8	64
4	15	75	1.072	0.08	135	–	–	–	60

нию времени формирования дифракционной решетки.

Преобладающая подвижность дырок в образцах без пленки ПВС свидетельствует о том, что растворенные в слое молекулы кислорода ограничивают подвижность электронов даже несмотря на то, что равновесный потенциал восстановления молекулярного кислорода, $E_{1/2}^{red}(\text{O}_2) = -0.82 \text{ В}$ (н.к.э.) [20], лежит выше этого уровня для J-агрегата на 0.22 эВ. В табл. 3 приведены также такие фотопрерывательные характеристики для образцов с ограниченным содержанием молекулярного кислорода, как фактор усиления луча 1 γ_0 , коэффициент его двухлучевого усиления Γ (уравнение (4)), дифракционная эффективность η , модуляция показателя преломления Δn и фазовый сдвиг ψ , рассчитанные по формулам (7), (6) и (5) соответственно, а также "чистый" коэффициент усиления $\Gamma - \alpha$. Как видно, дифракционная эффективность и модуляция Δn в образцах серии 3 (табл. 3) значительно выше, чем в образцах серии 1 (табл. 2). В табл. 2 и 3 показано также, что фазовый сдвиг в образцах серии 3 значительно меньше, чем в образцах серии 1. Этот факт может быть связан с тем, что ограничение содержания кислородных электронных ловушек обеспечивает лишь небольшое превышение подвижности электронов над дырками. К сожалению, малая величина фазового сдвига ψ ограничивает коэффициент двухлучевого усиления в образцах с ограниченным содержанием молекулярного кислорода (формула (5)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены фотопрерывательные полимерные композиты из АПИ и J-агрегатов цианиновых красителей, обеспечивающие двухлучевое усиление лазерного луча длиной волны 1064 нм. Установлена зависимость постоянной времени формирования дифракционной решетки от концентрации красителя. В результате увеличения концентрации красителя время отклика сокращается от нескольких секунд до 0.09 с. Наиболее вероятно, что такое сокращение постоянной времени формирования дифракционной решетки обусловлено изменением природы транспортных центров от ТФА-звеньев полимера к самим J-агрегатам. В результате ограничения содержания молекулярного кислорода в изучен-

ных композитах изменяется знак фазового сдвига дифракционной решетки относительно интерференционной картины. Направление сдвига по фазе свидетельствует о том, что при снижении содержания кислорода электроны становятся более подвижными, чем дырки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kippelen B., Marder S.R., Hendrickx E., Maldonado J.L., Guillemet G., Volodin B.L., Steele D.D., Enami Y., Sandalphon, Yao Y.J., Wang J.F., Röckel H., Erskine L., Peyghambarian N. // Science. 1998. V. 279. P. 54.
2. Mecher E., Gallego-Gómez F., Tillmann H., Hörrhold H.-H., Hummelen J.C., Meerhold K. // Nature. 2002. V. 418. P. 959.
3. Kasatani K. // Opt. Mat. 2002. V. 21. № 1. P. 93.
4. Zhou H.S., Watanabe T., Mito A., Asai K., Ishigure K., Honma I. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2000. V. 19. № 2. P. 257.
5. Watanabe T., Zhou H.S., Honma I., Asai K., Ishigure K. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2000. V. 19. № 6. P. 803.
6. Марков Г.В., Плеханов А.И., Раутин С.Г., Сафонов В.П., Орлова Н.А., Шелковников В.В., Волков В.В. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 4. С. 643.
7. Шелковников В.В., Марков Р.В., Плеханов А.И., Симанчук А.Э., Иванова З.М. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 295.
8. Knoester J. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 203. № 3. P. 373.
9. Moerner W.E., Silence S.M., Hache F., Bjorklund G.C. // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. № 2. P. 320.
10. Moerner W.E., Silence S.M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 127.
11. Kippelen B., Meerholz K., Peyghambarian N. // Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S., Miyata S. Boca Raton: CRC Press, 1997. P. 465.
12. Vannikov A.V., Grishina A.D., Shapiro B.I., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Berendyaev V.I., Rychwalski R.W. // Chem. Phys. 2003. V. 287. № 2. P. 261.

13. Ванников А.В., Гришина А.Д., Шапиро Б.И., Перешико Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Берендейев В.И., Rychwalski R.W. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 457.
14. Гришина А.Д., Ванников А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. 1986. Т. 31. № 3. С. 276.
15. Vannikov A.V., Grishina A.D., Rychwalski R.W. // Polytronic 2003. Montreux, Switzerland, 2003. V. 1. P. 35.
16. Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Tameev A.R., Krivenko T.V., Savel'ev V.V., Vannikov A.V., Rychwalski R.W. // Syn. Met. 2004. V. 144. № 2. P. 113.
17. Mozumder A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4300.
18. Lenhard J.R., Hein B.R. // Proc. 47 Annual Conf. "The Physics and Chemistry of Imaging Systems". Rochester, USA, 1994. V. 1. P. 129.
19. Novikov S.V. // Phys. Status Solidi. C. 2004. V. 1. № 1. P. 160.
20. Smith G.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1982. V. 78. № 5. P. 769.

Infrared Photorefractive Composites Based on Polyimide and Cyanine Dye J-Aggregates

A. D. Grishina*, B. I. Shapiro, L. Ya. Pereshivko*, T. V. Krivenko*, V. V. Savel'ev*, V. I. Berendyaev***, R. W. Rychwalski****, and A. V. Vannikov***

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

**KhimFotoProekt Research Center,
Leningradskii pr. 47, Moscow, 125167 Russia

***Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

****Department of Materials Science and Engineering, Chalmers University of Technology,
SE-41296 Göteborg, Sweden

Abstract—Infrared photorefractive composites consisting of an aromatic polyamide and J-aggregates of a carbocyanine dye that is sensitive to 1064-nm laser radiation are considered. With the two-beam holographic writing of a grating, the photorefractive properties provide energy transfer from beam 1 to beam 2. It was found that the direction of energy transfer is altered by limiting the amount of molecular oxygen. The effect of reduction in the time constant of grating formation with an increase in dye concentration is discussed.