

K33

Ewa ŚLIWIŃSKA i Klaus MEERHOLZ

Institute of Physical Chemistry, University of Cologne D-50939 Cologne, Luxemburger Str. 116, Germany

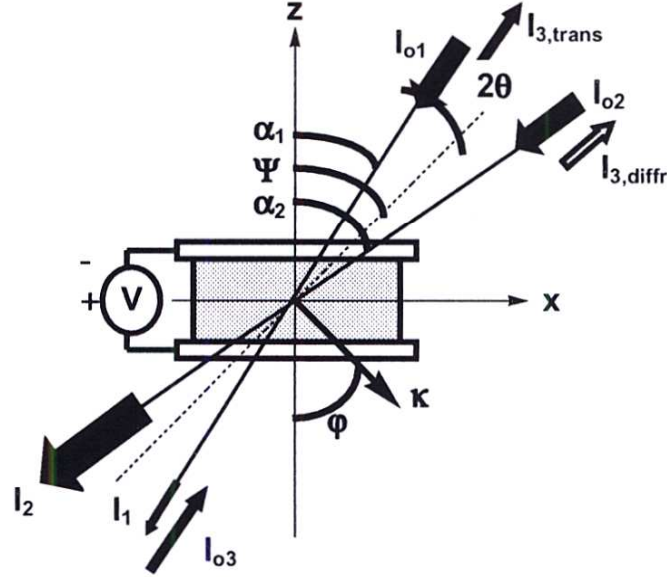
Efekt podwójnej sensybilizacji w nowych fotorefrakcyjnych układach hybrydowych PVK – nanocząstki LiNbO_3

Wprowadzenie

Poszukiwanie nowych materiałów molekularnych, służących jako media do przechowywania informacji, stało się w ostatnich latach przedmiotem wielu intensywnie prowadzonych badań. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się materiały fotoaktywne. Spośród nich jedną z najczęściej badanych grup stanowią materiały fotorefrakcyjne (PR). Niniejsza praca jest włączeniem się w nurt badań nad hybrydowymi materiałami fotorefrakcyjnymi i donosi o nowej ich grupie, opartej na organicznej matrycy poli(9-winylokarbazolu) (PVK) i zdeponowanych w niej nieorganicznych nanocząstkach niobanu litu (LiNbO_3). Wcześniejsze badania dotyczące nanocząstek dwutlenku tytanu (TiO_2) [1] zachęciły autorów niniejszej pracy do wykorzystania LiNbO_3 w funkcji sensybilizatora w kompozytach polimerowych. Przygotowano dwie serie materiałów różniących się rodzajem użytego sensybilizatora. Materiały pierwszej serii zawierały w swym składzie 1 % wag. 2,4,7-trinitro-9-fluorenonu (TNF, tradycyjny organiczny sensybilizator) [2] i różne ilości LiNbO_3 (od 10^{-7} do 2 % wag.). Funkcje sensybilizatora w materiałach drugiej serii pełniły jedynie nanocząstki LiNbO_3 (od 10^{-7} do 2 % wag.).

Część eksperymentalna

W skład nowych fotorefrakcyjnych układów hybrydowych wchodziły następujące komponenty: fotoprzewodzący PVK, gwarantujący stabilność mechaniczną kompozytu i biorący udział w transporcie ładunku (PVK wraz z dodanym w niewielkich ilościach organicznym sensybilizatorem TNF tworzy kompleks z przeniesieniem ładunku CT), stanowiące o właściwościach elektrooptycznych chromofory, obniżające temperaturę przejścia szklanego T_g analizowanych ukła-



Rys. 1. Schemat geometrii pomiarowej [3]

dów plastyfikatory oraz domieszkowane Cu w ilości 10^{25} m^{-3} nanocząstki LiNbO_3 o średnicy ok. 20 nm. Próbkę powstałych układów hybrydowych przygotowano umieszczając badany materiał w podwyższonej temperaturze między dwiema płytkami szklanymi pokrytymi warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO). Grubość warstwy aktywnej próbek ustalono za pomocą szklanych kulek o dokładnie zdefiniowanej średnicy, wynoszącej $105 \mu\text{m}$. Wszystkie materiały zawierające nanocząstki LiNbO_3 charakteryzowały się doskonałą jakością optyczną. Pomiar statyczny i dynamiczny próbek nowych kompozytów przeprowadzono metodą zdegenerowanego mieszania dwóch (TBC) i czterech (FWM) fal dla długości fali $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$. Układ eksperymentalny umieszczono na antywibracyjnym stole optycznym z pneumatyczną stabilizacją. Schemat geometrii układu pomiarowego przedstawiono na rys. 1. Dla prowadzonych pomiarów ustalono następujące parametry wyjściowe: $I_{01} = 340 \mu\text{Wcm}^{-2}$, $I_{02} = 930 \mu\text{Wcm}^{-2}$, $I_{03} = 3 \mu\text{Wcm}^{-2}$, $\alpha_1 = 50^\circ$, $\alpha_2 = 70^\circ$, $\Psi = 60^\circ$, $2\Theta = 20^\circ$. Pomiar prowadzono w temperaturze 21°C . Wydajność procesu fotorefrakcji wyznaczono na podstawie pomiaru wydajności dyfrakcji η_{int} , definiowanej jako iloraz natężenia światła ugiętego oraz sumy natężeń światła ugiętego i przepuszczonego:

$$\eta_{\text{int}} = \frac{I_{3,\text{diffr}}}{I_{3,\text{diffr}} + I_{3,\text{trans}}} \quad (1)$$

Zgodnie z teorią sprzężenia fal [4], wielkość η_{int} można przybliżyć za pomocą wyrażenia:

$$\eta_{\text{int}} = \sin^2(v) \quad \text{z} \quad v = C_{\text{DFWM}} \Delta n, \quad (2)$$

gdzie $C_{\text{DFWM}} = \pi d / [\lambda_0 \cos(\alpha_{1,\text{int}})]$ jest stałą, a Δn współczynnikiem modulacji amplitudy zapisywanego hologramu. Fotorefrakcyjny współczynnik wzmocnienia optycznego Γ obliczono według zależności [3]:

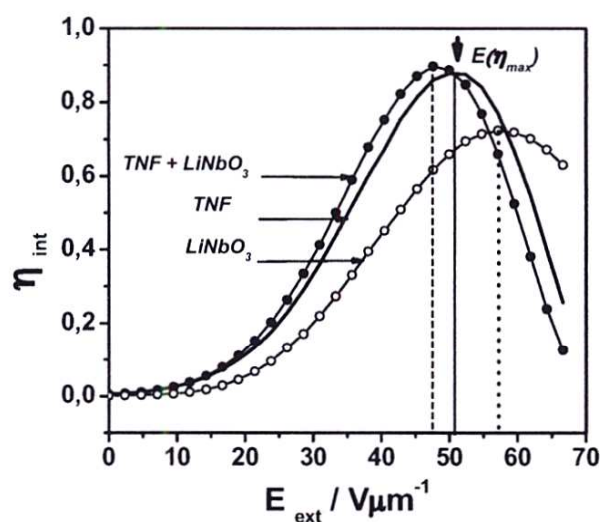
$$\Gamma = \frac{1}{d} \left[\cos \alpha_{1,int} \ln \left(\frac{I_1(E)}{I_1(E=0)} \right) - \cos \alpha_{2,int} \ln \left(\frac{I_2(E)}{I_2(E=0)} \right) \right], \quad (3)$$

gdzie $\alpha_{1(2),int}$ są kątami między wiązkami piszącymi a normalną do powierzchni próbki mierzonymi wewnątrz materiału, $I_{1,2}(E)$ są natężeniami wiązek piszących przy przyłożonym z zewnątrz polu elektrycznym E , a d jest grubością warstwy aktywnej próbki. Pomiar statyczny prowadzono w odstępach 250 V co 90 s od 0 do 8 kV. W pomiarach dynamicznych, służących do określenia szybkości zaniku i mazania siatki, próbki naświetlano 600 s wiązką 01 bez przyłożonego z zewnątrz pola elektrycznego, następnie próbki polaryzowano 120 s w obecności pola elektrycznego $E = 43 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. Włączenie wiązki 02 za pomocą magnetycznego przełącznika rozpoczynało zapis hologramu. Dynamikę efektu fotorefrakcji określono na podstawie czasu potrzebnego do wybudowania i zmazania siatki $\Delta n(\kappa)$. Ze względu na fakt, iż proces zapisu hologramu jest skomplikowany (tworzenie pola ładunku przestrzennego i reorientacja chromoforów zachodzą równolegle), za miarodajną wielkość umożliwiającą porównanie zapisu i mazania hologramów w badanych kompozytach wybrano τ_{50}^r/τ_{50}^e — czas potrzebny do zapisu/mazania 50% wydajności dyfrakcji.

Wyniki i dyskusja

Pomiary statyczne

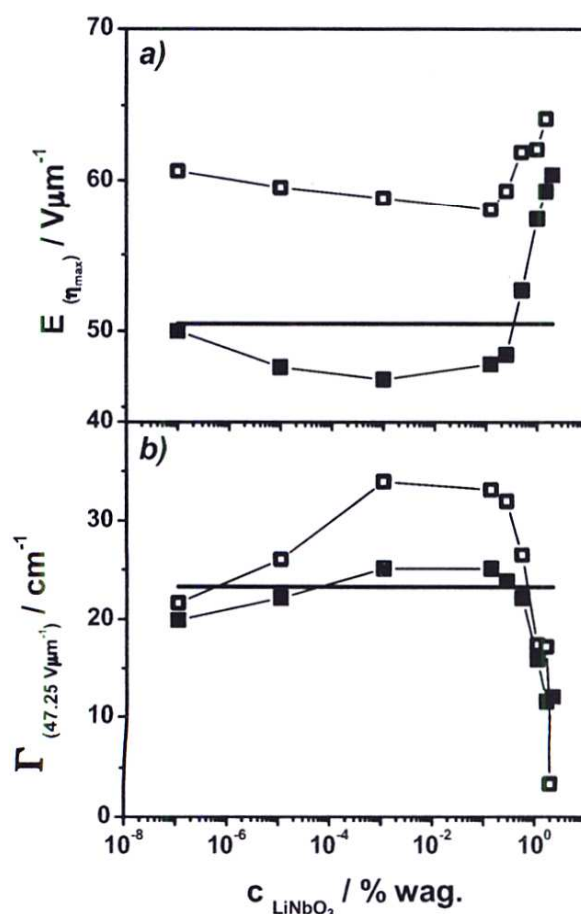
W analizowanych układach zbadano wydajność dyfrakcji η_{int} i współczynnik wzmocnienia optycznego Γ . We wszystkich przypadkach η_{int} wzrasta wraz z przyłożonym polem elektrycznym E_{ext} i osiąga maksimum dla charakterystycznej wartości $E(\eta_{max})$, co oznacza, że argument ν opisujący równanie (2) wynosi $\pi/2$. Ze względu na fakt, iż geometria pomiarowa jest identyczna we wszystkich przypadkach, współczynnik modulacji amplitudy Δn jest identyczny w $E(\eta_{max})$. Z tego powodu $E(\eta_{max})$ jest dogodnym parametrem charakteryzującym właściwości fotorefrakcyjne: im niższa wartość $E(\eta_{max})$, tym lepsze właściwości posiada analizowany materiał [5]. Rys. 2 przedstawia wyniki pomiaru wydajności dyfrakcji w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego. Nowe ma-



Rys. 2. Zależność wydajności dyfrakcji od zewnętrznego pola elektrycznego

Nowe ma-

tereały domieszkowane TNF i LiNbO_3 wykazują większy efekt fotorefrakcji niż standardowy materiał TNF i nowe materiały sensybilizowane jedynie LiNbO_3 . Zależność $E(\eta_{\max})$ od zawartości nanocząstek LiNbO_3 dla dwóch grup materiałów i materiału odniesienia TNF przedstawiono na rys. 3a. Wyniki pomiarów wskazują jednoznacznie, że lepsze właściwości fotorefrakcyjne posiadają materiały z domieszką LiNbO_3 i TNF. Spośród nich najniższą wartość $E(\eta_{\max}) = 47,25 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ osiągnął materiał z zawartością $10^{-3}\%$ wag. LiNbO_3 i 1% wag. TNF. Maksimum wydajności dyfrakcji dla materiału odniesienia TNF zaobserwowano w $E(\eta_{\max}) = 50,5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$. Druga grupa materiałów domieszkowana tylko LiNbO_3 wykazuje podobną zależność $E(\eta_{\max})$ od zawartości nanocząstek LiNbO_3 , jednak w tym przypadku optymalne stężenie LiNbO_3 , dla którego $E(\eta_{\max})$ jest najniższe, wynosiło $10^{-1}\%$ wag. Rys. 3b przedstawia zależność współczynnika wzmocnienia optycznego Γ dla pola $E_{\text{ext}} = 47,25 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ (kompozyt z zawartością $10^{-3}\%$ wag. LiNbO_3 i 1% wag. TNF, minimalna eksperymentalna wartość $E(\eta_{\max})$) od zawartości nanocząstek LiNbO_3 . Γ osiąga najwyższą wartość dla materiałów zawierających $10^{-3}\%$ wag. LiNbO_3 , niezależnie od obecności w swoim składzie TNF. Dzieje się tak w sytuacji, gdy iloraz $E/E(\eta_{\max})$ przyjmuje wartość najmniejszą, czyli gdy współczynnik modulacji

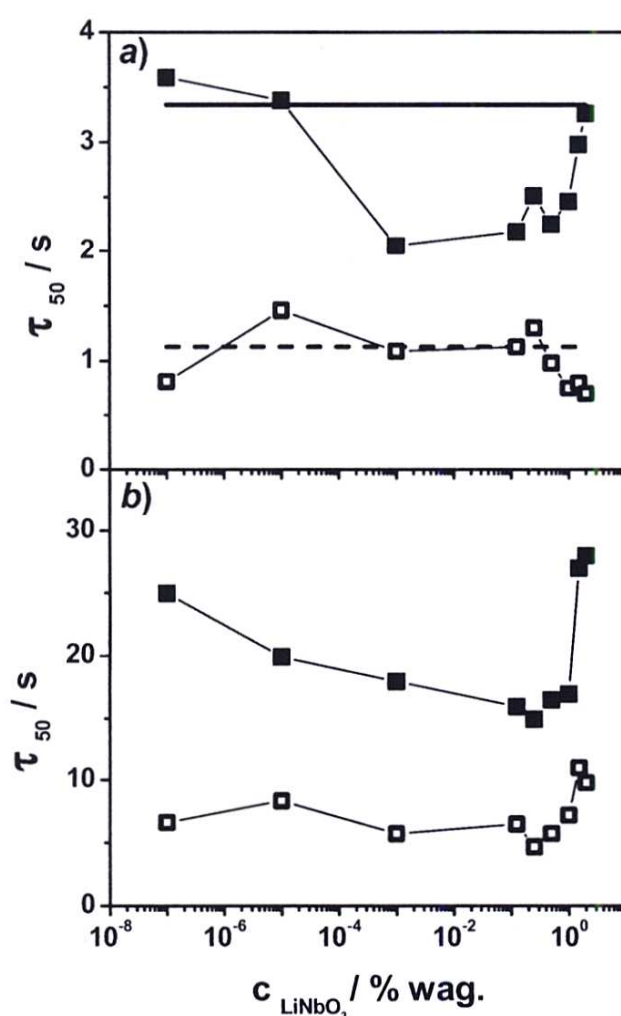


Rys. 3. Wykres zależności maksimum wydajności dyfrakcji w eksperymencie FWM $E(\eta_{\max})$ (a) i współczynnika wzmocnienia Γ (b) od stężenia nanocząstek LiNbO_3 : materiały sensybilizowane TNF i LiNbO_3 (symbole pełne), materiały sensybilizowane LiNbO_3 (symbole puste), materiał odniesienia (linia)

amplitudy Δn dla zadanego pola osiąga maksimum. Materiały domieszkowane LiNbO_3 posiadają większe przesunięcie fazowe i w nawiązaniu do standardowej teorii fotorefrakcji charakteryzują się mniejszą gęstością pułapek.

Pomiary dynamiczne

Pomiary dynamiczne tworzenia i mazania siatek dyfrakcyjnych przeprowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Wyniki pomiarów zaprezentowano na rys. 4. W materiałach podwójnie sensybilizowanych (LiNbO_3 i TNF) zapis jest szybszy niż w materiale standardowym TNF. Najkrótszy czas zapisu wykazał kompozyt z zawartością $10^{-3}\%$ wag. LiNbO_3 ; podobnie jak w pomiarach statycznych. W drugiej serii materiałów (domieszkowanych jedynie LiNbO_3) czas zapisu jest o jeden rząd mniejszy. Optymalne stężenie dla cząstek LiNbO_3 wynosiło $10^{-1}\%$ wag. Proces mazania siatki zależny od zawartości nanocząstek LiNbO_3 , w porównaniu do zapisu, jest szybszy o ok. 2 rzędy wielkości. Dla materiałów podwójnie sensybilizowanych zaobserwowano słabą zależność czasu mazania od zawartości nanocząstek LiNbO_3 . Zauważono



Rys. 4. Zależność czasu zapisu τ_{50}^r (pełne symbole) i mazania τ_{50}^e (puste symbole) od zawartości LiNbO_3 . Materiały sensybilizowane TNF i LiNbO_3 (a), materiały sensybilizowane LiNbO_3 (b). Linia ciągła (przerywana) na rysunku (a) oznacza τ_{50}^r (τ_{50}^e) dla materiału standardowego (TNF)

również, że średni czas zaniku siatki odpowiada wartości uzyskanej dla materiału odniesienia TNF. W przypadku materiałów drugiej serii (LiNbO_3) uzyskana zależność mazania od zawartości LiNbO_3 jest podobna do zależności zapisu. Można w związku z tym wnioskować, iż zanik siatek materiałów podwójnie domieszkowanych jest zdominowany przez generację ładunków pochodzących od kompleksu TNF/PVK i tym samym niezależny od zawartości LiNbO_3 .

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości nowej klasy fotorefrakcyjnych materiałów hybrydowych zbudowanych z organicznej matrycy PVK i nieorganicznych nanocząstek LiNbO_3 . Wykazano, że właściwości fotorefrakcyjne badanych kompozytów zależą od zawartości nanocząstek LiNbO_3 w matrycy PVK. Nowe układy hybrydowe z zawartością nanocząstek LiNbO_3 od 10^{-5} do $10^{-1}\%$ wag. posiadają lepsze właściwości fotorefrakcyjne w porównaniu do standardowego dotychczas materiału sensybilizowanego TNF. Najlepszym okazał się kompozyt z zawartością $10^{-3}\%$ wag. LiNbO_3 . Nowe materiały hybrydowe wykazują właściwości fotorefrakcyjne nawet dla bardzo małych stężeń LiNbO_3 ($10^{-7}\%$ wag.). Uwzględniając udział domieszki Cu w tworzeniu miejsc pułapkowania, otrzymana dla tego materiału gęstość pułapkowania wynosi 10^{15} cm^{-3} i jest zbliżona do wartości typowej dla materiałów organicznych (od 10^{16} do 10^{17} cm^{-3}). Niewielki dodatek nanocząstek nieorganicznego LiNbO_3 do matrycy standardowego organicznego kompozytu wzmacnia działanie tradycyjnego sensybilizatora TNF. W badanych układach odkryto i szczegółowo zbadano efekt podwójnej sensybilizacji.

Podziękowania

Autorzy dziękują prof. K. Buse i U. Hartwig (Uniwersytet w Bonn) za nanocząstki LiNbO_3 użyte w wyżej opisanych badaniach. Pracę zrealizowano dzięki finansowemu wsparciu DFG (German Research Foundation) i ESA (European Space Agency).

Literatura

1. Śliwińska, E., Meerholz, K., w przygotowaniu.
2. Meerholz, K., de Nardin, Y., Bittner, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **315**, 99 (1998).
3. Meerholz K., Kippelen, B., Peyghambarian, N., *Photonic Polymer Systems*, (Marcel-Dekker, New York 1998).
4. Kogelnik, H., *Bell System Tech.* **48**, 2909 (1969).
5. Bittner, R., Däubler, T.K., Neher, D., Meerholz, K., *Adv. Mater.* **11(2)**, 123 (1999).