

На правах рукописи

Драгинда Юлия Андреевна

**Оптические и оптоэлектрические свойства фотонных
гетероструктур на основе сегнетоэлектрических и
фотоактивных органических плёнок**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: Палто Сергей Петрович,
доктор физико – математических наук,
ИК РАН

Официальные оппоненты: Волк Татьяна Рафаиловна,
доктор физико-математических наук,
заведующая лабораторией, профессор,
ИК РАН

Золотько Александр Степанович,
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, Физический
институт им. П. Н. Лебедева Российской
академии наук (ФИАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.
Н. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится " 21 " мая 2013 года в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, по адресу: 119333, Москва, Ленинский проспект 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИК РАН

Автореферат разослан: " " апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В. М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В переводе с греческого слово «*heteros*» означает «другой» или «иной» и наиболее адекватно переводится на русский язык словом «разный». *Гетероструктура*, соответственно, – объект обладающий, по крайней мере, одним *гетеропереходом*, где под *гетеропереходом* подразумевается контакт между двумя разными веществами.

Интерес к гетероструктурам обусловлен тем, что они являются основой практически всех современных приборов и устройств электроники, фотоники и оптоэлектроники. Гетероструктуры широко применяются в повседневной жизни, достаточно взглянуть на бытовую технику, аудио и видео системы, мобильные телефоны и компьютеры, а также в большинстве областей человеческой деятельности, начиная от производства и заканчивая медициной и образованием.

Данная работа посвящена получению и изучению пространственно-периодических плёночных гетероструктур на основе органических материалов. Известно, что при чередовании слоёв из различных материалов с определёнными оптическими толщинами такие структуры могут обладать свойствами одномерных фотонных кристаллов. В нашем случае, для создания пространственной периодичности была сделана попытка использования материалов с особыми функциональными свойствами. В качестве одного из материалов для гетероструктур нами было выбрано органическое вещество, молекулы которого способны ориентироваться под воздействием поляризованного света в полосе поглощения. Это явление называется эффектом фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА). Наша идея состояла в том, чтобы, используя эффект ФОА, получать в итоге анизотропные фотонные гетероструктуры с новыми свойствами, например, обладающие чувствительностью к поляризации света. В качестве второго материала для фотонных гетероструктур нами был выбран сегнетоэлектрический сополимер. Сегнетоэлектрические свойства этого сополимера в сочетании с оптическими свойствами подсистемы, обладающей эффектом ФОА, придают гетероструктуре новые уникальные функциональные свойства, позволяющие управлять фотонной зоной с помощью электрического поля и света. Ниже, гетероструктуры такого типа мы иногда будем называть "функциональными гетероструктурами", подчеркивая тот факт, что отдельные слои, составляющие гетероструктуру, не только отличаются показателями преломления, но и обладают особыми физическими свойствами, придающими гетероструктуре новую функциональность.

Выбор объектов исследования был сделан на основе многочисленных предыдущих работ, проведённых в нашей лаборатории и посвящённых свойствам каждой из компонент гетероструктуры в отдельности. Из наиболее фундаментальных работ хотелось бы отметить получение в 1995 году в Институте кристаллографии сверхтонких плёнок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) методом Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) и экспериментальное подтверждение их сегнетоэлектрических свойств, а также открытие эффекта ФОА в тонких ЛБ плёнках азокрасителя.

Цели и задачи работы

1. Численные исследования (компьютерное моделирование) влияния фотоиндуцированной оптической анизотропии и сегнетоэлектрической

поляризации на оптические и электрооптические свойства функциональных гетероструктур в спектральной области фотонной запрещённой зоны.

2. Получение функциональных гетероструктур на основе чередующихся тонких плёнок двух различных органических соединений (сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и фотоактивного азокрасителя МЭЛ-63 [4-(4'-нониламино)фенил]диазенилбензойная кислота) методами Ленгмюра-Блоджетт и вакуумного напыления. Изучение формирования фотонной зоны по мере увеличения числа слоёв в гетероструктуре.
3. Экспериментальные исследования оптических свойств и электрооптических эффектов в гетероструктуре в области фотонной зоны, обусловленных оптической анизотропией и сегнетоэлектрическими свойствами отдельных слоёв.

Актуальность исследования

Фотонные кристаллы сейчас – один из наиболее перспективных материалов фотоники; они применяются в качестве брэгговских зеркал, высокодобротных оптических фильтров, лазерных элементов, дифракционных микрорешёток. Фотонные структуры, полученные методом Ленгмюра - Блоджетт, могут иметь ряд преимуществ. Во-первых, метод ЛБ позволяет переносить в виде плёнок контролируемой толщины огромное многообразие органических веществ, обладающих широким спектром свойств. Например, можно создать органические плёнки с заданными оптическими и электрооптическими свойствами, ФОА, люминесценцией, а также сегнетоэлектрические полимерные плёнки. Поэтому, в итоге, появляется возможность управления фотонными свойствами посредством изменения молекулярного состава или внешними воздействиями. Во – вторых, каждый переносимый на подложку слой имеет толщину порядка 1 - 5 нм, и фотонная структура может быть сформирована для определенных длин волн в очень широком спектральном диапазоне, охватывающем не только видимый спектр, но очень короткие длины волн, вплоть до мягкого рентгеновского диапазона. Кроме того, при формировании фотонной структуры можно получить дополнительную тонкую структуру внутри основного слоя с пространственным периодом, также варьируемым в очень широком диапазоне - от единиц до сотен нанометров.

Наконец, органические слои могут образовывать гибридные структуры с жидкими кристаллами и модифицировать явления, наблюдаемые в последних.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые получены фотонные гетероструктуры нового типа, которые наряду с фотонной стоп-зоной обладают сегнетоэлектричеством и эффектом фотоиндуцированной оптической анизотропии. Показано, что индуцированием оптической анизотропии в гетероструктуре ей можно придать выраженные оптические поляризационные свойства в области фотонной зоны. Сегнетоэлектрические свойства гетероструктуры обуславливают на краях фотонной зоны линейный электрооптический эффект, который может усиливаться переключением сегнетоэлектрической поляризации во внешнем электрическом поле.

Практическая значимость работы

Благодаря уникальности функциональных свойств, фотонные гетероструктуры, исследованные в данной работе, могут найти практическое применение в оптических и оптоэлектронных устройствах. Так, на основе фотонных гетероструктур, проявляющих эффект ФОА, можно создавать поляризаторы в произвольном интервале широкого диапазона длин волн, включая инфракрасный диапазон, где традиционно используемые в видимом диапазоне волн дихроичные поляризаторы не работоспособны. Эффект модуляции спектрального положения фотонной зоны в электрическом поле может быть использован для создания электрооптических модуляторов света, а также в лазерном эффекте на краях фотонной зоны.

Апробация работы

По материалам диссертации было опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, сделаны доклады на Всероссийских и Международных научных конференциях:

- XIII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2008), ИК РАН, Москва, 2008
- VII Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам (LLC'2009), Иваново, 2009
- XV Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2010), ИК РАН, Москва, 2010
- III. International conference ICCM – 2010 Kharkiv, Ukraine
- I. Всероссийская конференция по жидким кристаллам (РКЖК-2012), Иваново, 2012
- International student conference "Science and Progress", St. Petersburg-Peterhof, 2012

Доклад по результатам работы был удостоен II премии на молодёжном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 2009г.

Личный вклад автора

Автор лично принимал участие во всех этапах работы. На начальном этапе методом Ленгмюра-Блоджетт изготавливались тонкие плёнки каждого вещества в отдельности, исследовались их оптические свойства, проводился анализ толщины и однородности нанесённых слоёв. На основе полученных данных было проведено численное моделирование фотонных свойств гетероструктуры, состоящей из чередующихся пар мультислоёв двух органических соединений. Была показана возможность управления спектральным положением и шириной фотонной зоны с помощью внешних воздействий: электрического поля и поляризованного света. На основном этапе работы модифицированным методом Ленгмюра-Блоджетт и методом вакуумного напыления были получены фотонные гетероструктуры на основе исследованных органических соединений, проведены спектральные и электрооптические исследования их свойств. На заключительном этапе был проведён анализ полученных результатов и сделаны основные выводы.

Основные результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты численного моделирования оптических и оптоэлектрических свойств новых типов функциональных фотонных гетероструктур, сочетающих сегнетоэлектрические и фотоактивные свойства.

2. Способы получения функциональных фотонных гетероструктур с управляемыми поляризационными и спектральными свойствами в области стоп-зоны.
3. Результаты экспериментальных исследований светового воздействия на поляризационные свойства функциональной фотонной гетероструктуры.
4. Результаты экспериментальных исследований электрооптического эффекта и сегнетоэлектрического переключения в функциональной фотонной гетероструктуре.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** даётся общая характеристика данной работы, ставятся основные задачи исследования, подчёркивается актуальность темы и практическая значимость полученных результатов.

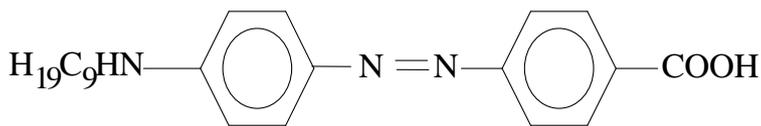
В первой главе даётся краткий обзор литературы по фотонным кристаллам и методам их получения, а также рассмотрен важный частный случай одномерного фотонного кристалла. По определению, фотонный кристалл – это объект, структура которого характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Важной особенностью этих систем является брэгговское отражение электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Эта периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в кристаллической решётке, обуславливает возникновение “фотонной запрещённой зоны” – спектральной области, в пределах которой распространение света запрещено во всех или в некоторых избранных направлениях.

Данная работа посвящена созданию одномерного фотонного кристалла на основе чередующихся слоёв двух органических соединений. Если периодическая слоистая структура образована слоями равной оптической толщины $n_1d_1=n_2d_2$, (где n_1, n_2 - показатели преломления составляющих гетероструктуру веществ, d_1, d_2 – толщины слоёв), то в этом практически важном частном случае центральная частота $\omega_1=2\pi c/\lambda_1$ в полосе отражения определяется из четвертьволнового уравнения

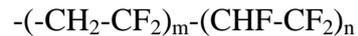
$$\frac{\lambda_1}{4} = n_1d_1 = n_2d_2, \quad (1)$$

а спектр пропускания является периодической функцией частоты с периодом $2\omega_1$. Ширина фотонной стоп-зоны определяется разницей показателей преломления: чем больше эта разница, тем шире стоп-зона.

Структура и свойства двух органических соединений, на основе которых были созданы исследуемые функциональные фотонные гетероструктуры, описаны во **второй главе**. Для получения фотонной структуры были выбраны два вещества: сополимер винилиденфторида-трифторэтилена П(ВДФ/ТрФЭ) (составом 70/30 или 65/35) и азокраситель МЭЛ-63 ([4-(4'-нониламино)фенил]дiazенилбензойная кислота), обладающие следующими структурными формулами:



(азокраситель)



(сополимер)

Средние значения показателей преломления для сополимера и азокрасителя с изотропным распределением молекул соответственно равны $n=1.43\pm 0.01$ и $n=1.6\pm 0.02$. Значение среднего показателя преломления азокрасителя дано для длинноволнового диапазона видимой области спектра (700 - 800 нм), где дисперсия не столь существенна.

В отдельности, эти материалы не только обладают сильно различающимися показателями преломления, но и характеризуются уникальными функциональными свойствами. Так, из сополимера можно получать мультимолекулярные сегнетоэлектрические плёнки, а из азосоединения – плёнки, обладающие эффектом фотоиндуцированной оптической анизотропии. Благодаря наличию соответственно сегнетоэлектрических свойств в отдельных мультислоях сополимера и эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии в мультислоях азокрасителя открывается возможность управления как спектральным положением фотонной зоны (например, за счет пьезоэлектричества в сегнетоэлектрических мультислоях), так и оптическими поляризационными свойствами фотонной зоны (с помощью эффекта ФОА в мультислоях азокрасителя).

Рассмотрим более подробно функциональные свойства отдельных веществ. Термин *Фотоиндуцированная Оптическая Анизотропия* (ФОА) определяет довольно широкий круг явлений. Объединяющим для них является то, что в результате взаимодействия излучения со средой в последней наводится оптическая ось. Молекула азокрасителя МЭЛ-63 имеет выраженную анизотропную (палочкообразную) форму. Система бензольных колец и двойная связь между атомами азота обеспечивают сильный осциллятор поглощения вдоль длинной оси молекулы и соответствующую анизотропию поглощения.

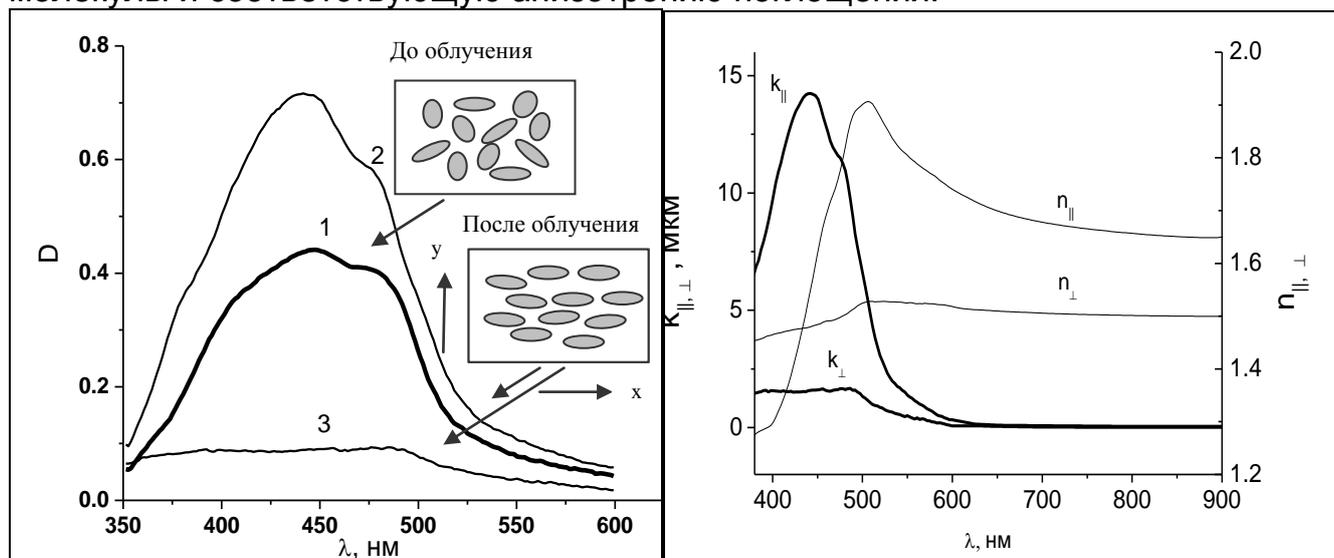


Рис. 1 Поляризационные спектры оптической плотности плёнки азокрасителя, измеренные до (1) и после наведения ФОА (2,3).

Рис. 2 Спектральные зависимости главных значений коэффициентов поглощения и преломления азокрасителя после наведения ФОА

Хотя отдельная молекула анизотропна, в исходных плёнках, получаемых вакуумным напылением или методом Ленгмюра-Блоджетт, макроскопическая оптическая анизотропия отсутствует. Однако, после облучения поляризованным светом молекулярные осцилляторы поглощения в мультислоях азокрасителя ориентируются перпендикулярно по отношению к направлению вектора поляризации индуцирующего света. Преимущественное направление молекулярных осцилляторов после наведения анизотропии формирует оптическую ось в подсистеме азокрасителя. Вдоль этого направления поглощение молекулярной системы азокрасителя увеличивается (см. рис. 1). Вдоль оптической оси на длинноволновом краю полосы поглощения в силу принципа Крамерса-Кронига также увеличивается и коэффициент преломления. Таким образом, исходно изотропная плёнка становится дихроичной и двулучепреломляющей (см. рис. 2).

Другой составляющей компонентой гетероструктуры был выбран сополимер П(ВДФ/ТрФЭ). Наибольший интерес для нас представляют электрооптические свойства сегнетоэлектрических полимерных плёнок П(ВДФ/ТрФЭ), которые проявляются вне полосы поглощения азокрасителя, и в частности, обратный пьезоэлектрический эффект. Присущий полярным системам обратный пьезоэффект проявляется в том, что при наличии внешнего поля возникает пропорциональная полю деформация полярной среды. В нашем случае это приводит к изменению толщины плёнки:

$$\frac{\Delta d}{d} = D_{piezo} E_f, \quad (2)$$

где Δd – изменение общей толщины плёнки d , обусловленное электрическим полем E_f , D_{piezo} – обратный пьезоэлектрический коэффициент. В гетероструктуре изменение толщины в подсистеме сополимера должно приводить к спектральному сдвигу фотонной стоп-зоны. Таким образом, открывается возможность управления фотонными свойствами с помощью внешнего электрического поля.

В **третьей главе** приводятся результаты компьютерного моделирования оптических и оптоэлектрических свойств функциональных фотонных гетероструктур. В основе вычислений лежит точное матричное представление уравнений Максвелла для одномерно-неоднородной анизотропной среды. Если среда является однородной в плоскости слоёв (направления x, y), то из шести уравнений Максвелла только четыре являются независимыми, и они могут быть представлены в матричной форме в виде дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = \frac{i\omega}{c} \Delta \Psi, \quad (3)$$

где компоненты матрицы Δ могут быть найдены из компонент тензора диэлектрической проницаемости, а столбец Ψ определяется компонентами электрического ($E_{x,y}$) и магнитного ($H_{x,y}$) поля:

$$\Psi = (E_x \ H_y \ E_x - H_y)^T \quad (4)$$

Решение для однородной, оптически анизотропной пластины толщиной h имеет вид:

$$\chi(h) = \exp(i\omega h \Delta / c) \chi(0) \equiv P(h) \chi(0), \quad (5)$$

где $\Psi(0)$ и $\Psi(h)$ - значения столбцов электромагнитного поля на границах пластины (соответственно, при $z=0$ и $z=h$). Проблема сводится к вычислению экспоненты матрицы Δ и нахождению матрицы распространения $P(h)$. В случае многослойной оптической системы необходимо вычислить значения матриц $P_i(h_i)$ каждого слоя в отдельности.

Объектом моделирования стала гетероструктура из 20 пар слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) - МЭЛ63. Для получения необходимых данных о материальных свойствах компонент наших гетероструктур, используемых в процессе численного моделирования, были изготовлены отдельно плёнки каждого вещества методом Ленгмюра-Блоджетт. Толщина слоёв в периоде для подсистемы П(ВДФ/ТрФЭ) была задана равной 135 нм, толщина подсистемы МЭЛ63 - 122 нм.

На рис.3 показаны вычисленные спектры пропускания для двух ортогональных состояний поляризации света, распространяющегося вдоль нормали к плёнке. Спектр T_{\parallel} соответствует линейной поляризации вдоль наведённой оптической оси (совпадает с осью максимального поглощения), а T_{\perp} - для перпендикулярной ориентации вектора поляризации - вдоль оси y . Спектры T_{\parallel} и T_{\perp} очень сильно различаются. В случае T_{\parallel} можно говорить о формировании выраженной фотонной зоны в диапазоне 730 -850 нм и связанным с ней почти 100% селективным отражением. В случае T_{\perp} зона существенно более узкая, а отражение в максимуме не превышает 60%. Таким образом, в области фотонной зоны наша гетероструктура является отражающим линейным поляризатором света. Это связано с сильной анизотропией слоёв МЭЛ-63. Действительно, для света с параллельной оптической оси поляризацией разность коэффициентов преломления между подсистемами азокрасителя и сегнетоэлектрического полимера становится существенно больше (~ 0.3), чем в гетероструктуре до наведения ФОА.

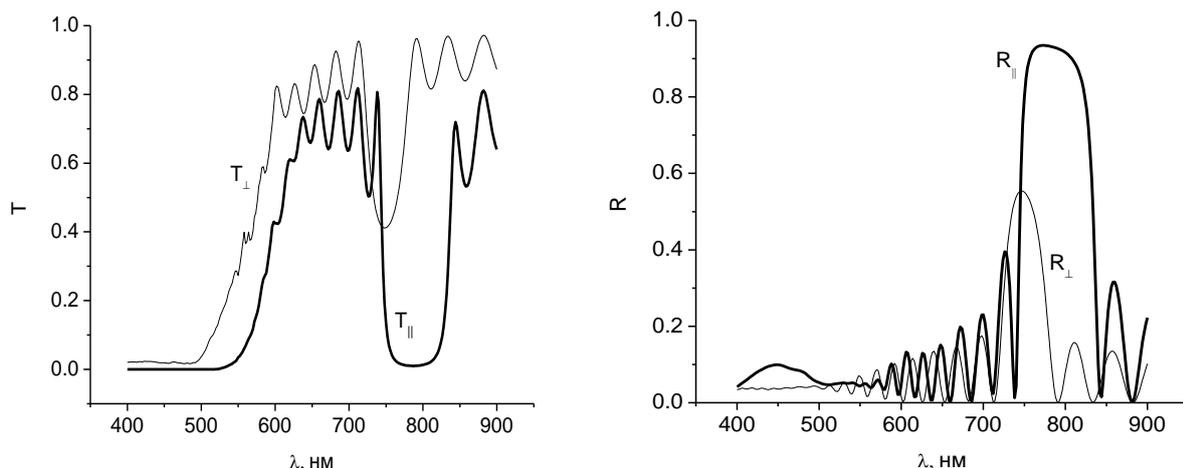


Рис. 3 Вычисленные поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ функциональной фотонной гетероструктуры, состоящей из 20 пар мультимолекулярных слоёв П(ВДФ/ТрФЭ)-МЭЛ-63 для поляризации параллельно (T_{\parallel} , R_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp} , R_{\perp}) наведённой оптической оси.

Для поляризации, перпендикулярной наведённой оптической оси, имеет место обратная ситуация - коэффициент поглощения слоёв азокрасителя падает, соответственно снижается и разность коэффициентов преломления между

азокрасителем и сегнетоэлектриком. Это приводит к подавлению фотонной стоп-зоны. Отдельный интерес представляют спектральные точки M_1 ($\lambda=738$ нм) и M_2 ($\lambda=844$ нм), расположенные на краях стоп-зоны, для света, поляризованного вдоль наведённой оптической оси. В этих точках имеет место максимальное пропускание и достигается максимальная плотность фотонных состояний.

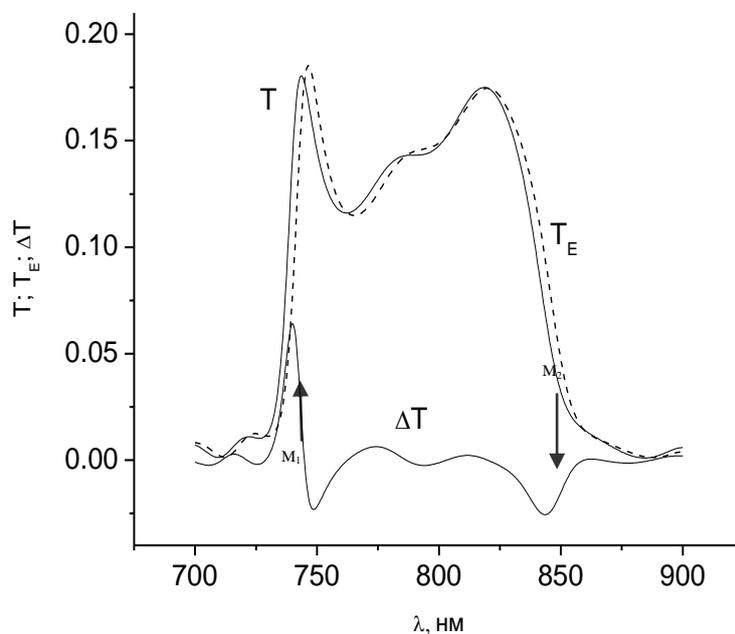


Рис.4 Спектры пропускания для фотонной гетероструктуры вместе с анализатором (поляризатор на выходе с осью пропускания под углом $+45^\circ$ по отношению к оси x) для линейно-поляризованного (под углом $+45^\circ$ к оси x) света на входе при выключенном (T) и включенном (T_E) электрическом поле $E=120$ В/мкм, а также спектр электрооптического эффекта $\Delta T(\lambda)=T(\lambda)-T_E(\lambda)$.

На рис. 4 показан результат численного моделирования электрооптического эффекта. Спектры пропускания даны для оптической системы, включающей гетероструктуру вместе с поляризатором на выходе (анализатором с осью пропускания под углом 45° по отношению к наведенной оптической оси в слоях МЭЛ-63). При этом свет на входе линейно поляризован под углом 45° по отношению к наведенной оптической оси. Спектр T_E соответствует ситуации, когда к сегнетоэлектрическим слоям в гетероструктуре приложено внешнее электрическое поле, изменяющее их толщину на 0.5 нм благодаря пьезоэлектрическому эффекту. Спектр T вычислен для выключенного поля. Разность спектров $\Delta T=T-T_E$ - это спектр электрооптического эффекта. Как видно, на краях фотонной зоны в области точек с максимальной плотностью состояний величина электрооптического эффекта превышает несколько процентов оптического пропускания. Столь значительный эффект может легко наблюдаться экспериментально.

По результатам моделирования предсказан значительный электрооптический эффект на краях фотонной зоны при наличии пьезоэлектрической модуляции толщины сегнетоэлектрических слоёв. Поляризационные свойства структуры таковы, что максимальное изменение состояния поляризации света в электрическом поле достигается на краях фотонной зоны вблизи точек с максимальной плотностью фотонных состояний.

В **четвёртой главе** работы даётся подробное описание процесса получения функциональных фотонных гетероструктур. Все исследуемые образцы обладали общей структурой типа «сэндвича» (рис. 5).

В качестве подложек для гетероструктур мы использовали стекло или кварц. В образцах для исследования оптоэлектрических свойств половина подложки покрывалась прозрачным ITO - электродом. Вторая часть образца (без электрода) при этом могла использоваться для чисто оптических измерений. После нанесения плёнки напылялся верхний полупрозрачный электрод из алюминия. Таким образом, формировалась полупрозрачная структура, позволяющая исследовать электрооптику плёнок. Сами плёнки наносились либо методом Ленгмюра-Блоджетт, либо методом вакуумного напыления. Толщина наносимых плёнок контролировалась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, либо по оптическому поглощению, исходя из известной спектральной зависимости коэффициента поглощения. В свою очередь коэффициент поглощения определялся для относительно толстых плёнок, допускающих измерение толщины интерферометрическим способом.

Из-за сильной агрегации на поверхности воды молекул азокрасителя МЭЛ-63 предпочтительным оказался модифицированный метод нанесения плёнок ЛБ, известный как метод “горизонтального лифта” или метод Ленгмюра-Шефера. Его особенность заключается в том, что при переносе монослоя плоскость подложки параллельна поверхности воды. Для получения плёнок готовились слабо концентрированные (0.01 wt%) растворы материалов. В качестве растворителей для сополимера использовался циклогексанон, а для азокрасителя – хлороформ; слои наносились при температуре $T=22^{\circ}\text{C}$, поверхностном давлении 4 мН/м (для сополимера) и 7 мН/м (для азокрасителя). Фотонная гетероструктура была получена поочередным нанесением мультислоёв каждого вещества. В наших экспериментах были так подобраны числа мономолекулярных слоёв, чтобы общая оптическая толщина мультислоёв для каждого из материалов была равна четверти от центральной длины волны, соответствующей фотонной зоне. Было экспериментально показано, что фотонная стоп-зона проявляется уже начиная с двух пар мультислоёв, а интенсивность отражения в зоне увеличивается с каждой новой парой (см. рис. 6).



Рис. 5 Пример структуры экспериментального образца из 3 пар чередующихся слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63.

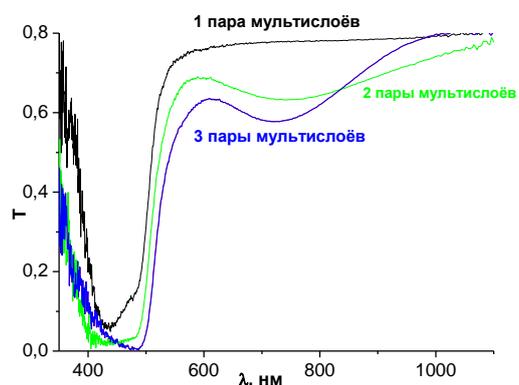


Рис. 6 Спектр пропускания фотонной гетероструктуры ПВДФ/ТрФЭ - МЭЛ 63 по мере увеличения нанесённых пар мультислоёв.

Явным достоинством метода ЛБ является возможность контроля структуры с точностью до нескольких мономолекулярных слоёв. Обратной стороной этого

достоинства является довольно низкая производительность. Поэтому мы предприняли попытку получить исследуемые гетероструктуры более продуктивным методом вакуумного напыления. Однако, так как вакуумное напыление сопряжено с нагреванием веществ до высоких температур, существуют проблемы при напылении органических материалов, которые могут разлагаться и терять свои функциональные свойства при температурах более 300°C. Также, в нашем случае процесс вакуумного напыления мог быть осложнён тем, что сополимер П(ВДФ/ТрФЭ) обладает довольно высоким молекулярным весом. Одной из задач было изучение возможности применения вакуумного метода для приготовления полимерных сегнетоэлектрических плёнок и исследуемых в данной работе фотонных гетероструктур на их основе.

Эксперименты по приготовлению плёнок фторполимеров проводили на вакуумном посту ВУП-4, при начальном давлении в вакуумной камере 2.5×10^{-3} Па. Напыление осуществляли как из предварительно отожжённых молибденовых испарителей объемом $5 \times 25 \times 5$ мм³, так и из стеклянных испарителей диаметром 10 мм и высотой 8 мм.

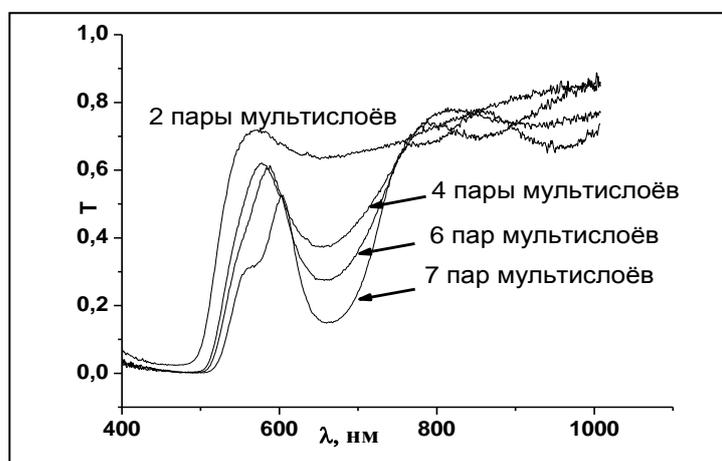


Рис. 8 Спектры оптического пропускания для вакуумно напылённой гетероструктуры из чередующихся слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63 по мере увеличения количества слоёв в гетероструктуре.

Было экспериментально доказано, что, хотя при напылении температура стенок испарителя достигала 400°C, получаемые плёнки имели высокое оптическое качество и сохранили сегнетоэлектрические свойства, характерные для сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) состава 65/35: гистерезис переключения сегнетоэлектрической поляризации, пирозэффект.

Для получения функциональных фотонных гетероструктур метод вакуумного напыления оказался намного производительнее, что позволило получать структуры, состоящие из бóльшего числа пар чередующихся слоёв и соответственно обладающие более выраженной фотонной стоп-зоной в спектре пропускания. На рис. 8 показаны спектры оптического пропускания вакуумно напылённой гетероструктуры П(ВДФ/ТрФЭ)-МЭЛ 63 с минимумом, обусловленным стоп-зоной, на длине волны $\lambda_1 = 670$ нм. Мы видим, что с увеличением числа пар слоёв минимум стоп-зоны становится всё более выраженным, и для 7 пар уровень пропускания уже не превышает 15%.

К недостаткам метода можно отнести значительное отклонение толщин полученных плёнок от рассчитанных средних значений, что, несомненно,

оказывает влияние на фотонные свойства исследуемых гетероструктур. Однако, при некотором усовершенствовании (например, введении дополнительного датчика контроля массы испаряемого вещества в процессе напыления), метод вакуумного напыления, очевидно, является достаточно перспективным для получения фотонных гетероструктур на основе чередующихся слоёв органических материалов.

Целью дальнейшего экспериментального исследования стало изучение возможности управления фотонными свойствами гетероструктуры за счёт использования функциональных свойств каждой из её компонент. Этому посвящена заключительная, **пятая глава** работы.

На рис.9 показана схема экспериментальной установки для фотоиндуцирования анизотропии в молекулярной подсистеме азокрасителя МЭЛ-63.

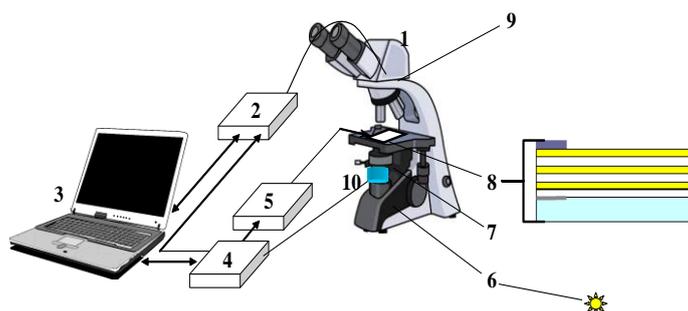
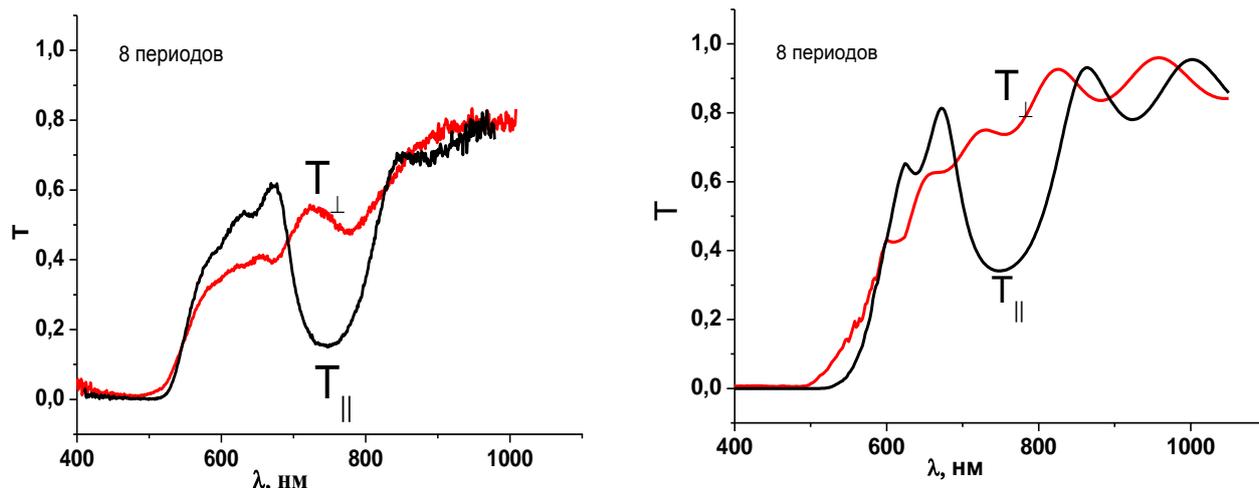


Рис. 9 Экспериментальная установка по наведению ФОА. 1 – поляризационный микроскоп, 2 – оптоволоконный спектрометр, 3- компьютер с программным обеспечением виртуальных приборов PhysLab и программой управления спектрометром, 4 – АЦП-ЦАП, 5 - широкополосный высоковольтный усилитель, 6 – источник света микроскопа, 7, 9 - поляризатор и анализатор микроскопа, 8 – исследуемый образец, 10 – полупроводниковый лазерный диод (GaN) мощностью 1 Вт ($\lambda=445$ нм)

В основе установки лежит поляризационный микроскоп Olympus (1), лазерный диод с системой управления, оптоволоконный спектрометр, подключенный к компьютеру с соответствующим программным обеспечением. Для наведения оптической анизотропии в установке используется полупроводниковый лазерный диод (GaN) мощностью 1 Вт и излучающий на длине волны 445 нм. Данная длина волны идеально подходит для наведения ФОА в наших гетероструктурах, так как соответствует максимуму полосы поглощения (390 - 520 нм) молекулярной подсистемы азокрасителя МЭЛ-63. Спектры пропускания гетероструктур регистрировались до и после наведения оптической анизотропии для двух ортогональных состояний линейно-поляризованного света с направлениями колебаний электрического вектора вдоль и перпендикулярно оптической оси, наведённой в слоистой подсистеме азокрасителя.

На рис. 10а показаны поляризационные спектры пропускания фотонной гетероструктуры толщиной в 8 периодов, полученной методом вакуумного напыления. На рис. 10б – поляризационные спектры, вычисленные с помощью компьютерного моделирования. Видно, что наведение анизотропии приводит к выраженной полосе в области 750 нм с низким коэффициентом пропускания для света, поляризованного вдоль наведённой оптической оси (кривая $T_{||}$). В свою очередь свет ортогональной поляризации (перпендикулярно наведённой оптической оси) проходит через образец не испытывая столь значительного отражения (кривая T_{\perp}).



а)

б)

Рис. 10 Экспериментальные спектры пропускания $T(\lambda)$ фотонной гетероструктуры из 8 пар мультислоёв, полученной методом вакуумного напыления (а) и вычисленные поляризационные спектры (б) для поляризации параллельно (||) и перпендикулярно (\perp) наведённой оптической оси.

Сравнивая графики, мы видим, что экспериментальные и вычисленные спектры пропускания имеют очень схожую форму и обладают глубоким минимумом (на длине волны $\lambda=750$ нм) в случае, когда падающий свет поляризован параллельно наведённой оптической оси. В случае перпендикулярной поляризации фотонная зона заметно «портится», и коэффициент пропускания в указанном спектральном диапазоне возрастает.

Низкий коэффициент пропускания света, поляризованного вдоль наведённой оптической оси, объясняется его селективным отражением в области 750 нм, так как его распространение запрещено в спектральной области фотонной стоп-зоны. После процесса «записи» (наведения ФОА), молекулярные осцилляторы поглощения в мультислоях азокрасителя ориентированы перпендикулярно по отношению к направлению вектора поляризации индуцирующего света, что выражается в появлении оптического дихроизма и двулучепреломления (рис. 11).

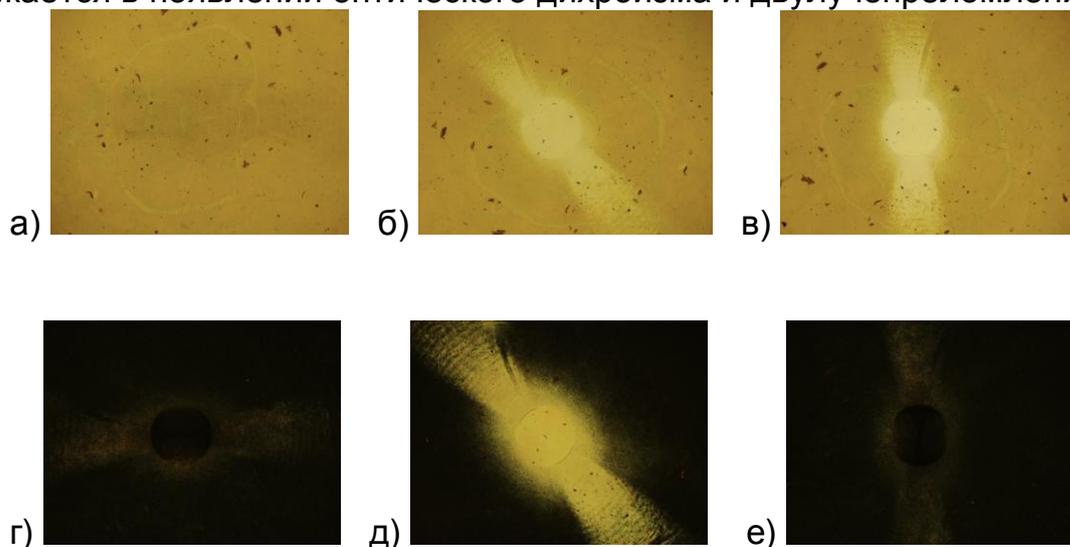


Рис. 11. К иллюстрации эффекта фотоиндуцированной анизотропии. а)-в) фотографии засвеченной области для оптической оси, ориентированной под углом 0° , 45° и 90° по отношению к оси поляризатора; фотографии засвеченной области в скрещенных поляризаторах под углом 0° , 45° и 90° к оптической оси.

Эффект усиления и подавления фотонной зоны для разных поляризаций после наведения ФОА выражен и в ЛБ-гетероструктуре, включающей лишь 4 пары слоёв сегнетоэлектрика и азокрасителя (см. рис. 12).

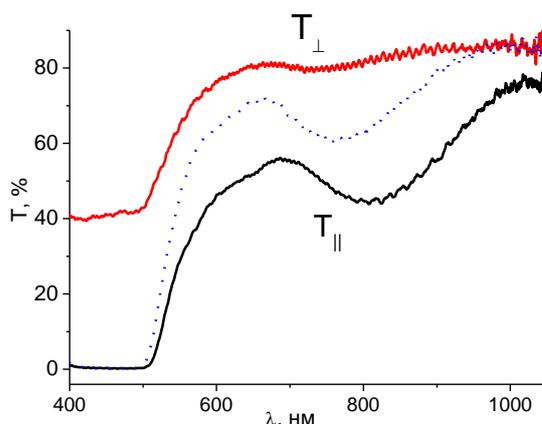


Рис. 12 Поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ фотонной ЛБ гетероструктуры из 4 пар мультислоёв, для поляризации параллельно (T_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp}) наведённой оптической оси. Пунктиром обозначен спектр пропускания в гетероструктуре до наведения анизотропии.

Из рис. 12 видно, что в случае поляризации, перпендикулярной наведённой оптической оси, полностью пропадает фотонная стоп-зона, а также поглощение (в области 400-500 нм) заметно уменьшается. Это следствие того, что линейные осцилляторы поглощения молекул азокрасителя ориентированы вдоль наведённой оптической оси. Спектр пропускания для поляризации вдоль оптической оси иллюстрирует усиление фотонной зоны. Из-за увеличения показателя преломления азокрасителя (бóльшего из двух показателей преломления составляющих подсистем) после наведения ФОА фотонная зона сдвигается в длинноволновую область.

Таким образом, фотонная стоп-зона оказывается сильно зависящей от состояния поляризации света. Поэтому, очевидно, эффект ФОА открывает новые возможности для управления фотонными свойствами функциональных фотонных гетероструктур с помощью облучения поляризованным светом.

Целью дальнейших экспериментальных исследований был линейный электрооптический эффект, обусловленный пьезосвойствами сополимера. Для этого методом ЛБ был приготовлен образец, из 4 пар мультислоёв. Выбор толщины был сделан не случайно. Экспериментальный образец должен был, с одной стороны, обладать явно выраженной фотонной зоной в области (650 - 850) нм, то есть, состоять минимум из 3-4 пар чередующихся мультислоёв, а с другой, - обладать не слишком большой общей толщиной слоёв, чтобы обеспечить возможность электрической поляризации сегнетоэлектрической подсистемы с помощью импульсов внешнего электрического напряжения не более 400В.

На рис. 13а приведён спектр оптического пропускания области образца между двумя электродами (ITO и Al) в диапазоне длин волн (450-900) нм в неполяризованном свете. Фотонная зона хорошо проявляется в области (600-800) нм, обеспечивает минимум пропускания на длине волны $\lambda = 668$ нм. В области 400 - 550 нм свет поглощается молекулами азокрасителя. На рис. 13б, в показаны модуляционные спектры электрооптического отклика. Эти спектры измерены на

фундаментальной ($f=\omega/2\pi=32$ Гц) и на удвоенной ($2f$) частоте синусоидального напряжения амплитудой $U_0=68$ В.

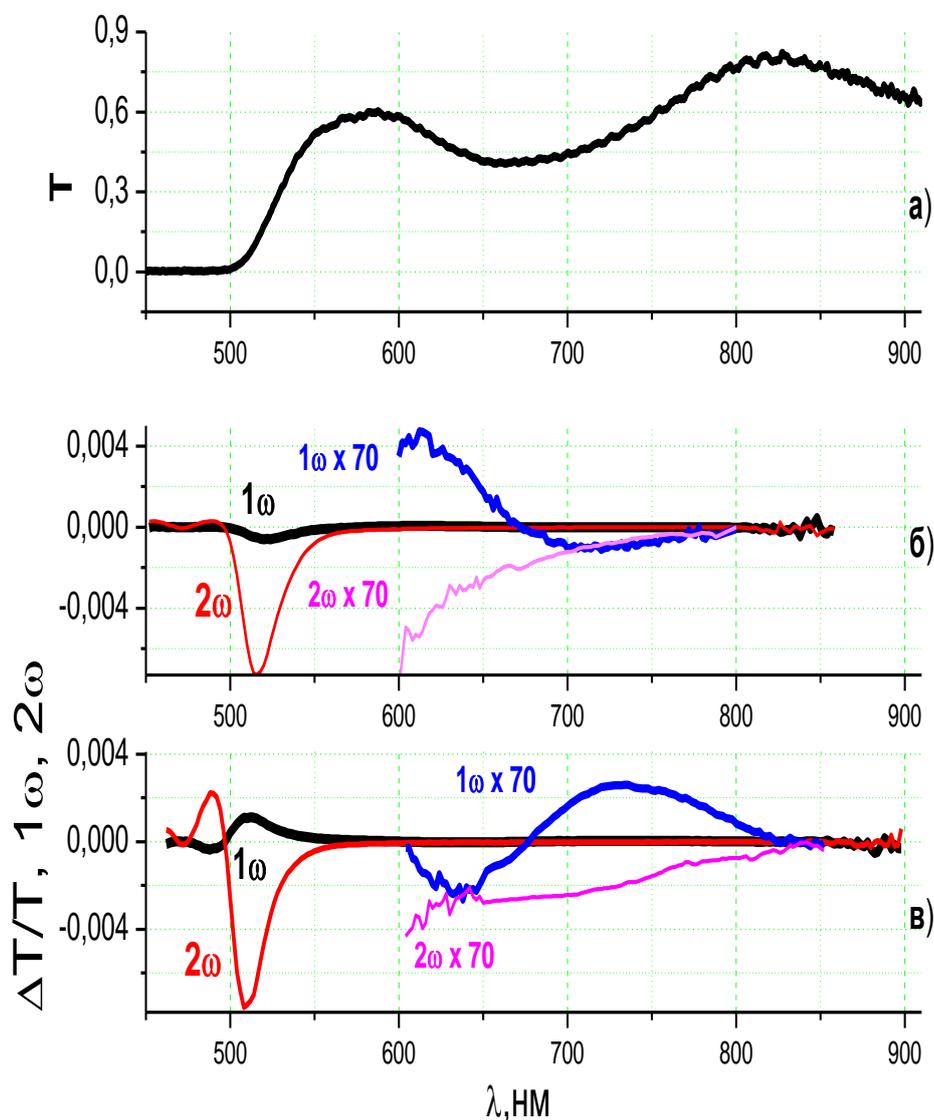


Рис 13 а) Спектр оптического пропускания фотонной ЛБ гетероструктуры толщиной в четыре периода. Спектры электрооптического отклика в свежеприготовленном образце (б) и образца после слабой поляризации -110В (в) на первой (1ω) и второй гармониках (2ω). Также показаны спектры электрооптического отклика в области (600-850) нм в увеличении в 70 раз.

В спектре наблюдаются две особенности: одна связана с квадратичным эффектом Штарка на полосе поглощения азокрасителя (в области 400-550 нм), другую мы объясняем как линейный электрооптический эффект в спектральной области фотонной зоны (на вставке увеличен в 70 раз). Квадратичный эффект Штарка в подсистеме азокрасителя наблюдается на основной и удвоенной частоте модулирующего поля. Спектр электрооптического отклика в области поглощения азокрасителя пропорционален первой производной к спектру пропускания и достигает максимального значения на длине волны ~ 510 нм. Сигнал от квадратичного эффекта на основной частоте свидетельствует о наличии встроенного внутреннего поля, обусловленного макроскопической поляризацией сегнетоэлектрика. Это поле может быть инвертировано переполаризацией сегнетоэлектрических слоёв. Спектр, измеренный на основной частоте после такой

переполаризации в относительно слабом поле ($U = 110$ В), показан на рис.13в. Видно, что электрооптический отклик на основной частоте изменил знак на противоположный тому, который был в свежеприготовленном образце. Сигнал на удвоенной частоте остался практически неизменным.

Принимая во внимание различия в спектральном поведении отклика на основной и удвоенной частотах модулирующего поля, эффект в спектральной области фотонной стоп-зоны следует классифицировать как линейный электрооптический эффект. Максимум эффекта, как и ожидалось из результатов численного моделирования, имеет место на краю фотонной зоны. Исходя из амплитуды электрооптического отклика спектральный сдвиг составляет:

$$\delta\lambda \cong T \Big|_{\lambda=720} \frac{\Delta T / T}{\partial T / \partial \lambda} \Big|_{\lambda=720} \cong 1.4 \times 10^{-3} \text{ нм}. \text{ Из четвертьволнового условия (1) можно оценить}$$

$$\text{соответствующее изменение толщины периода как } \delta d \cong \frac{\delta\lambda}{2n_1} \cong 0.45 \times 10^{-3} \text{ нм}.$$

С другой стороны, согласно теоретическим данным, изменение толщины вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта должно составлять $\delta d = dDE_f = 0.6 \text{ нм}$ (см. соотношение (2)). Мы видим, что наблюдаемый эффект на три порядка меньше предсказанного теорией. Это отличие объясняется низким значением поляризации в подсистеме сополимера. Оценка величины макроскопической поляризации даёт значение $P = 7.3 \times 10^{-5} \text{ Кл/м}^2$, что существенно меньше, чем значение спонтанной поляризации для сегнетоэлектрического сополимера, которое равно $\sim 0.08 \text{ Кл/м}^2$. В исходной (неполяризованной) плёнке сегнетоэлектрика имеется лишь пренебрежимо малая ориентационная упорядоченность молекулярных диполей вдоль нормали к слою, что обуславливает низкое значение макроскопической поляризации. Переключение в слабых полях также не даёт значимой макроскопической поляризации. Тем не менее, в области фотонной зоны наблюдается выраженный электрооптический эффект на основной частоте модулирующего поля. Амплитуда этого эффекта превышает амплитуду, регистрируемую на удвоенной частоте в данном спектральном диапазоне. Более того, линейный эффект увеличивается более чем на порядок после поляризации сегнетоэлектрической подсистемы при более высоких напряженностях электрического поля ($U = 300$ В).

Следующей экспериментальной задачей было изучение переключения между двумя электрически поляризованными состояниями в подсистеме сегнетоэлектрика с помощью сильных поляризующих импульсов электрического поля различной поляриности, а также наблюдение влияния этого переключения на электрооптический отклик в области фотонной зоны. Электрооптический отклик регистрировался на длине волны $\lambda = 721 \text{ нм}$, соответствующей краю фотонной зоны, где сигнал близок к максимальному. Измерялась не только амплитуда, но и знак (фаза) электрооптического отклика в зависимости от знака подаваемого внешнего импульса. Из данных на рис. 14 мы видим, что после поляризации электрооптический сигнал, измеряемый на удвоенной частоте внешнего поля, остаётся практически постоянным, зато сигнал на основной частоте (линейный отклик) существенно меняется как по амплитуде, так и знаку. Изменение знака электрооптического отклика соответствует изменению направления спектрального сдвига фотонной зоны при фиксированном направлении электрического поля. Исходно отрицательный и незначительный сигнал ($\sim 2 \times 10^{-5}$) линейного

электрооптического отклика после поляризации положительным импульсом напряжения (знак электрического потенциала определяется по отношению к нижнему электроду на подложке) сильно увеличивается по амплитуде, достигая значения -4×10^{-4} , а после поляризации отрицательным импульсом он меняет знак, достигая значения $+5 \times 10^{-4}$. Если затем снова приложить положительный импульс напряжения, то опять имеет место переключение - сигнал отклика снова становится отрицательным. Таким образом, имеет место бистабильность электрооптического отклика. Непосредственно после снятия внешнего электрического поля электрооптический сигнал имеет максимальную амплитуду, которая затем релаксирует до величины $|\Delta T/T| \sim 2.5 \times 10^{-4}$.

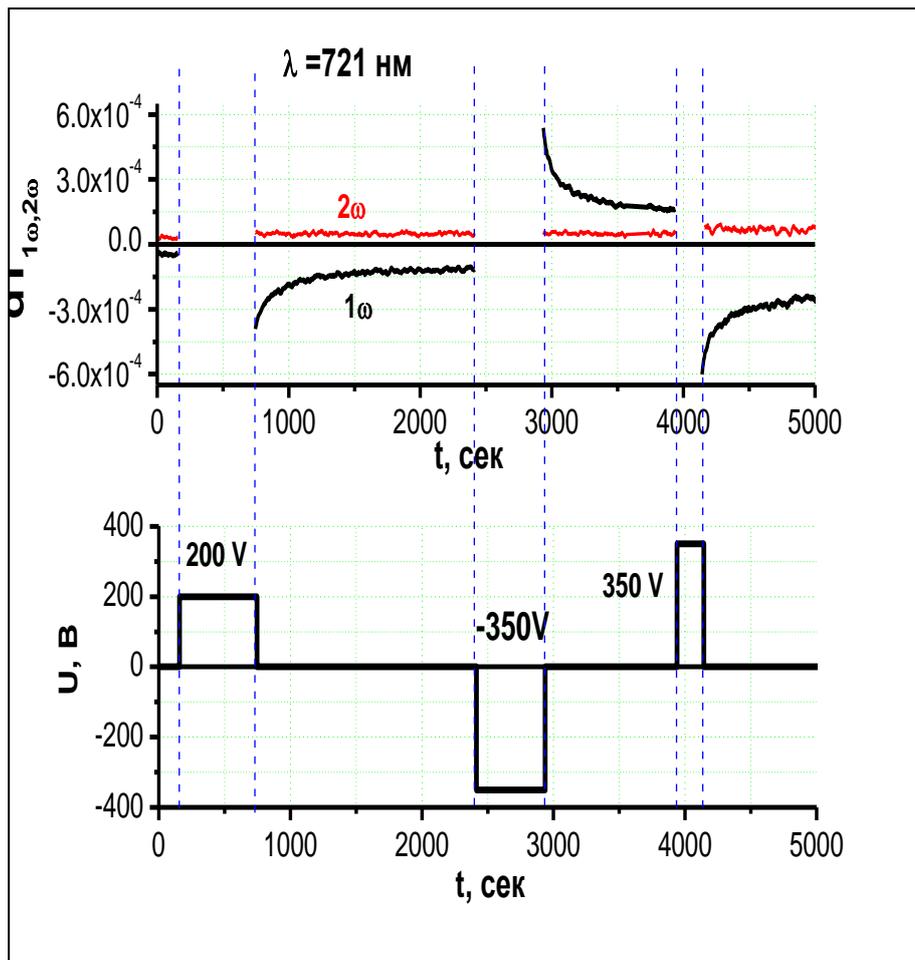


Рис. 14. Электрооптический отклик фотонной гетероструктуры на длине волны $\lambda=721$ нм после поляризации импульсами электрического поля (внизу).

Итак, после поляризации в сильном электрическом поле эффективность пьезоэлектрического эффекта в рассматриваемой системе значительно увеличивается. Из значения индуцированного полем спектрального сдвига $\delta\lambda \cong 2.4 \times 10^{-2}$ нм после поляризации, можно найти соответствующее изменение толщины для одного сегнетоэлектрического слоя $\delta d \cong 0.8 \times 10^{-2}$ нм, которое почти в 20 раз выше первоначального значения в исходном неполяризованном образце.

Таким образом, благодаря наведению макроскопической поляризации в сегнетоэлектрической подсистеме гетероструктуры внешним электрическим полем, удастся значительно усилить и переключать линейный электрооптический отклик.

По итогам проведённых исследований в **Заключении** данной работы были сделаны следующие основные **выводы**:

1. Проведено численное моделирование оптических и оптоэлектрических свойств гетероструктур на основе чередующихся слоёв органического сегнетоэлектрического сополимера (ПВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя (МЭЛ-63), проявляющего эффект фотоиндуцированной анизотропии. Предсказана возможность управления поляризационными и электрооптическими свойствами этих гетероструктур соответственно с помощью светового облучения и внешнего поляризующего электрического поля.
2. В процессе работы были получены экспериментальные гетероструктуры на основе чередующихся тонких плёнок двух различных органических соединений: сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63. Показано, что при выполнении условия равенства оптических толщин наносимых мультислоёв сегнетоэлектрика и азокрасителя данные гетероструктуры обладают свойствами одномерного фотонного кристалла.
3. Проведено исследование спектральных характеристик фотонных гетероструктур в процессе наращивания гетероструктуры методом Ленгмюра-Блоджетт. Оптимизирован способ переноса слоев азокрасителя с водной поверхности. При использовании модифицированного способа переноса слоёв азокрасителя с водной поверхности экспериментальные образцы обладали фотонной стоп-зоной начиная с толщин, измеряемых двумя парами чередующихся мультислоёв.
4. Показано, что метод вакуумного напыления также может успешно использоваться для получения сегнетоэлектрических плёнок из органических сополимеров типа П(ВДФ/ТрФЭ) и сегнетоэлектрических фотонных гетероструктур. По сравнению с методом Ленгмюра-Блоджетт, метод вакуумного напыления является более производительным при условии контроля толщин напыляемых плёнок.
5. Изучено проявление эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) в подсистеме из молекул азокрасителя и его влияния на ширину фотонной зоны гетероструктуры в целом. Оказалось, что после облучения молекулярной подсистемы азокрасителя поляризованным светом в полосе поглощения, исходно оптически изотропная гетероструктура становится дихроичной и двулучепреломляющей с оптической осью, ориентированной перпендикулярно направлению поляризации индуцировавшего анизотропию света. Спектральные свойства в области фотонной зоны становятся поляризационно чувствительными. Таким образом, использование эффекта ФОА даёт возможность управления фотонными свойствами гетероструктуры с помощью облучения поляризованным светом в полосе поглощения молекул азокрасителя.
6. Исследованы оптоэлектрические эффекты в фотонной гетероструктуре. Показано, что внешнее электрическое поле, поляризующее сегнетоэлектрическую подсистему, оказывает значительное влияние на электрооптические свойства всей гетероструктуры в целом. Так, за счёт обратного пьезоэлектрического эффекта в подсистеме П(ВДФ/ТрФЭ) при приложении переменного электрического поля наблюдаются спектральные сдвиги фотонной зоны. В работе наблюдался эффект переключения направления спектрального сдвига после поляризации сегнетоэлектрической

подсистемы напряжением противоположной полярности. Таким образом, показана возможность управления электрооптическими свойствами гетероструктуры в спектральной области фотонной зоны изменением состояния поляризации сегнетоэлектрической подсистемы.

Полученные результаты открывают широкие перспективы для их дальнейших экспериментальных исследований. Так, например, в будущем планируется создание подобных гетероструктур на основе других органических красителей, а также соединений органических веществ и жидких кристаллов.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

- 1) Драгинда Ю. А., Палто С. П., Юдин С. Г. Гетероструктуры Ленгмюра-Блоджетт на основе мультимолекулярных слоёв// Жидкие Кристаллы и их практическое использование, Изд-во ИвГУ, 2009, вып. 4 (30), стр. 84-90.
- 2) A. V. Alpatova, S. G. Yudin, V. V. Lazarev, Y. A. Draginda, A. V. Kazak, S. P. Palto. Optical and photoelectrical properties of Langmuir Blodgett diphthalocyanine thin films// Functional Materials 17, №4 (2010), p. 465-469.
- 3) Палто С. П., Драгинда Ю. А. Фотонные гетероструктуры со свойствами сегнетоэлектриков и поляризаторов света// Кристаллография, 2010. Т. 55. № 6. С. 1137. (S. P. Palto, Yu. A. Draginda Photonic Heterostructures with Properties of Ferroelectrics and Light Polariser// Crystallography Reports, 2010, vol. 55 №6, p. 971-975).
- 4) Драгинда Ю. А., Юдин С. Г., Лазарев В. В., Яблонский С. В., Палто С. П. Вакуумно-напылённые сегнетоэлектрические плёнки и гетероструктуры на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом// Кристаллография, 2012, т. 57, №3, стр.447-481. (Yu. A. Draginda, S. G. Yudin, V. V. Lazarev, S. V. Yablonskii, S. P. Palto. Vacuum-Evaporated Ferroelectric Films and Heterostructures of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer// Crystallography Reports, 2012, vol. 57, №3, pp. 421-425).
- 5) С.П. Палто, В.В. Лазарев, Ю.А. Драгинда, С.Г. Юдин. Вязкоупругая модель переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках// Физика твёрдого тела, 2012, т. 54, вып. 5, стр. 863-866. (S. P. Palto, V. V. Lazarev, Yu. A. Draginda and S. G. Yudin. A viscoelastic Model of Polarization Switching in Polymer Ferroelectrics// Physics of the Solid State, 2012, vol.54, Iss. 5 pp. 915-919).

Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях:

- 6) Алпатова А. В., Драгинда Ю. А., Лазарев В. В., Палто С. П., Юдин С. Г. «Плёнки Ленгмюра-Блоджетт дифталоцианина олова». XIII Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2008), ИК РАН, Москва, 2008. Тезисы докладов, стр. 479.
- 7) Драгинда Ю. А., Палто С. П., Юдин С. Г. «Гетероструктуры Ленгмюра-Блоджетт на основе мультимолекулярных слоёв». VII Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам (LLC'2009), Иваново, 2009. Сборник тезисов, стр. 118.
- 8) Драгинда Ю. А., Юдин С. Г., Лазарев В. В., Яблонский С. В., «Вакуумно-напылённые плёнки поливинилиденфторида и сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом». НКРК-2010, ИК РАН, Москва. Тезисы докладов, т. I, стр. 390.
- 9) Draginda Yu. A., Palto S. P., Yudin S. G. "Photoinduced optical anisotropy in photonic crystals of functional organic materials". III. International conference ICCM – 2010 Kharkiv, Ukraine, Abstract book, p. 110.
- 10) Драгинда Ю. А., Палто С. П., Юдин С. Г., Лазарев В. В. «Фотонные гетероструктуры на основе тонких органических плёнок со свойствами сегнетоэлектриков и поляризаторов света». I. Всероссийская конференция по жидким кристаллам, Иваново. Сб. тезисов докладов, изд-во ИвГУ, 2012, с. 155.
- 11) Yu. Draginda "Multifunctional one-dimensional photonic crystals". International student conference "Science and Progress", St. Petersburg-Peterhof, 2012. Conference abstracts, p. 107.