

УДК 541.37;541.1;541.183.03

Ю. А. Драгинда, С. П. Палто, С. Г. Юдин

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ

LANGMUIR-BLODGETT HETEROSTRUCTURES BASED ON MULTIMOLECULAR LAYERS

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Ленинский проспект, д. 59.

Используя численное моделирование, а также экспериментальные методы были исследованы фотонные гетероструктуры Ленгмюра-Блоджетт. Фотонные свойства создавались поочередным нанесением мультимолекулярных слоев сополимера ПВДФ/ТРФэ и азокрасителя на стеклянную подложку. В соответствии с численным моделированием получена фотонная зона в спектральной области 700 – 800 нм. Созданные фотонные структуры характеризуются уникальными функциональными свойствами, как отдельных мультислоев сополимера, так и азокрасителя. В отдельности эти слои проявляют сегнетоэлектрические свойства (ПВДФ/ТРФэ) и эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (азокраситель), что открывает новые возможности для управления фотонными свойствами с помощью внешних электрических полей и облучения поляризованным светом.

Ключевые слова: гетероструктуры Ленгмюра-Блоджетт, фотонные кристаллы.

Langmuir-Blodgett photonic hetero-structures were studied using experimental methods and computer modeling. Photonic properties were created by alternating deposition of multimolecular layers of PVDF/TRFe copolymer and azo-dye compound onto a glass substrate. According to computer modeling the photonic zone in a spectral range of 700-800 nm has been observed. The created photonic structures are characterized by unique functional properties of both copolymer and azo-dye multilayers. Individually these layers show ferroelectricity (PVDF/TRFe layers) and an effect of photo-induced optical anisotropy (the layers of azo-dye compound). The latter properties open new possibilities in controlling the photonic properties by external electric fields and polarized light radiation.

Key words: Langmuir-Blodgett heterostructures, photonic crystals.

Введение

Хорошо известно, что пленочные гетероструктуры, состоящие из слоев различных материалов, могут обладать очень богатым спектром физических свойств. В данной работе представлен пример, когда гетероструктура на основе органических материалов с различными функциональными свойствами, является фотонным кристаллом. Фотонные кристаллы являются перспективными материалами для современных оптических и информационных устройств. Эти структуры представляют собой среды с пространственно-периодическим распределением диэлектрической проницаемости. При

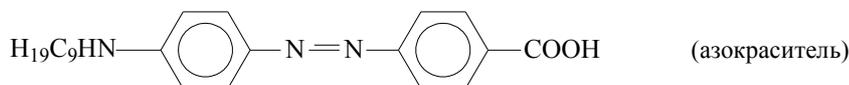
этом изменение диэлектрической проницаемости происходит на масштабах около четверти длины волны света в среде. Фотонные кристаллы характеризуются наличием спектральной зоны, внутри которой запрещено распространение фотонов, находящихся в определенном квантовом состоянии (поляризация, направление волнового вектора). В случае трехмерного фотонного кристалла, он оказывается «ловушкой» для света определенных частот. В одномерном фотонном кристалле, когда изменение диэлектрических свойств имеет место лишь в одном направлении, в спектре пропускания также возникает запрещенная зона или «стоп-зона». Эта область соответствует селективному отражению.

В данной работе были получены одномерные фотонные структуры на основе многослойных гетероструктур Ленгмюра-Блоджетт, проведено численное моделирование и экспериментальное исследование их оптических свойств. Было показано, что при чередовании даже небольшого числа мультимолекулярных слоев с различными показателями преломления получают структуры, которые обладают свойствами фотонных кристаллов [1, 2].

В качестве материалов для мультимолекулярных слоев нами были выбраны сополимер винилиденфторида-трифторэтилена (ВДФ-ТФЭ) состава 70/30 и азокраситель (4-(4'-н-нониламинофенилазо)бензооксид). В отдельности, эти материалы не только обладают сильно различающимися показателями преломления, но и характеризуются уникальными функциональными свойствами. Так, из сополимера можно получать мультимолекулярные сегнетоэлектрические пленки [3], а из азосоединения – пленки, обладающие эффектом фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) [4]. Поэтому, мы рассматриваем полученные гетероструктуры как новый тип фотонных материалов. 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 (за счет пьезоэлектричества в сегнетоэлектрических мультислоях), так и поляризационными свойствами фотонной зоны (благодаря эффекту ФОА в мультислоях азокрасителя).

Экспериментальная часть

Исследуемые материалы имеют следующие структурные формулы:



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 существенна.

Для получения плёнок готовились слабо концентрированные (0,01 вес. %) растворы материалов. В качестве растворителей для сополимера использовался циклогексанон, а для азокрасителя – хлороформ. Изотермы исследуемых веществ приведены на рис. 1.

Слои наносились методом Ленгмюра-Шеффера на стеклянные подложки при температуре $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$, поверхностном давлении 4 мН/м (для сополимера) и 7 мН/м (для азокрасителя). Сначала были получены пленки каждого вещества в отдельности: пленка сополимера толщиной 155 слоев (переносов) и пленка азокрасителя толщиной в 60 слоев.

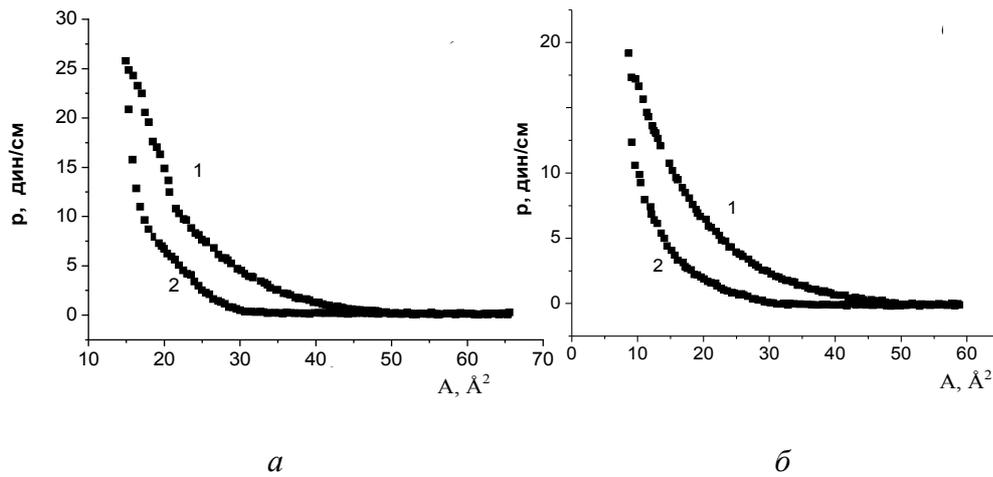


Рис. 1. Зависимости поверхностного давления p от площади A , приходящейся на молекулу (полимерное звено) при комнатной температуре (p - A изотермы) при сжатии (1) и растяжении (2) монослоев азокрасителя (а) и сополимера (б) на поверхности воды

С помощью микроинтерферометра МИИ-4 было проведено тщательное измерение их толщин, были определены значения толщин, соответствующих одному переносу: $(2,7 \pm 0,2\text{ нм})$ для сополимера и $(6,8 \pm 0,5\text{ нм})$ для азокрасителя. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при заданных нами значениях поверхностного давления пленки исследуемых веществ склонны к агрегации и формированию мультислоев на поверхности воды.

Фотонная гетероструктура была получена поочередным нанесением слоев каждого вещества. На рис. 2 схематически представлена гетероструктура, включающая три периода.



Рис. 2. Схема фотонной структуры из трех периодов. Неокрашенные и окрашенные области обозначают соответственно мультислой сополимера и красителя

В каждом периоде были соответственно один мультислой из 50 перенесенных слоев сополимера и мультислой из 18 слоев азокрасителя. Были изготовлены и исследованы образцы с количеством таких периодов от 1 до 12. Выбор количества соответствующих периодов был сделан на основе результатов компьютерного моделирования, которые обсуждаются ниже.

Результаты и обсуждения

Компьютерное моделирование

В основе оптических вычислений лежит точное матричное представление уравнений Максвелла для одномерно-неоднородной анизотропной среды. Для вычисления пропускания и отражения был использован способ матриц Берремана 4×4 [5] и численный алгоритм, описанный в [6].

Если среда является однородной в плоскости слоев (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:

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = \frac{i\omega}{c} \Delta \cdot \Psi, \quad (1)$$

где компоненты матрицы Δ могут быть найдены из компонент тензора диэлектрической проницаемости [5, 6], а столбец Ψ определяется компонентами электрического ($E_{x,y}$) и магнитного ($H_{x,y}$) поля:

$$\Psi = \begin{pmatrix} E_x & H_y & E_y & -H_x \end{pmatrix}^T. \quad (2)$$

Очевидно, что решением (1) для однородной, оптически анизотропной пластины толщиной h является

$$\Psi(h) = \exp(i\omega h\Delta/c)\Psi(0) \equiv P(h)\Psi(0), \quad (3)$$

где $\Psi(0)$ и $\Psi(h)$ – значения столбцов электромагнитного поля на границах пластины (соответственно, при $z = 0$ и $z = h$). Фактически, 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. Более подробно процесс определения поля, пропускания и отражения описан в [6].

Спектр коэффициента поглощения азокрасителя, который наряду с показателем преломления необходим для компьютерного моделирования, имеет вид, представленный рис. 3. Сополимер является прозрачным в исследованной нами спектральной области, поэтому при моделировании требуется только значение показателя преломления.

В результате моделирования было установлено, что с увеличением числа периодов пропускание уменьшается не только в области поглощения красителя (рис. 3), но и в спектральной области его прозрачности (700 – 900 нм, рис. 4). Это происходит за счет возрастания отражения (см. рис. 4, а, б). В длинноволновой области спектра появляется полоса селективного отражения с максимумом на $\lambda = 765$ нм.

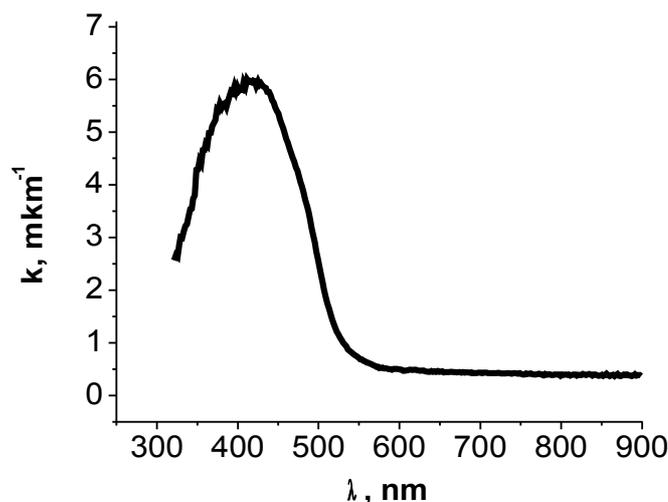


Рис. 3. Спектр коэффициента поглощения изотропной пленки азокрасителя

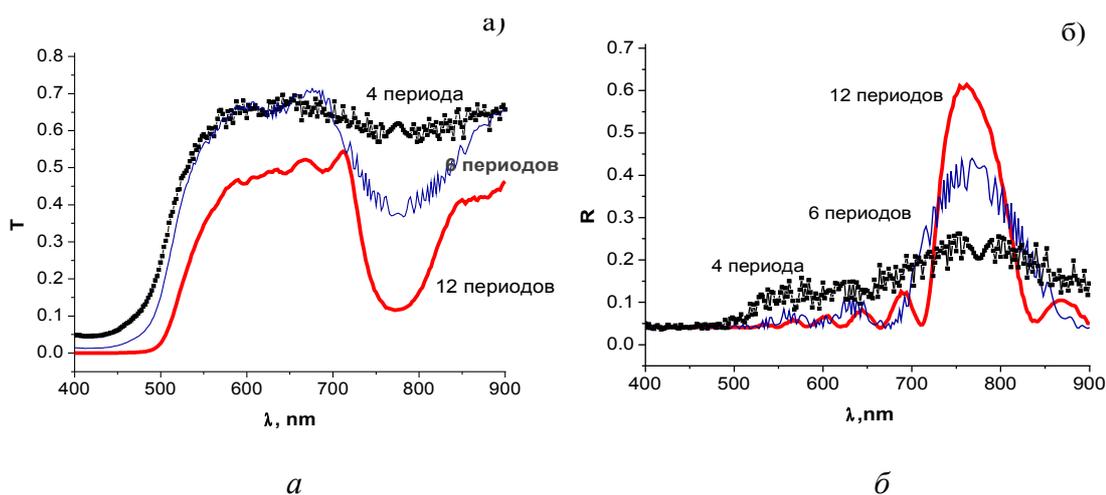


Рис. 4. Спектры пропускания (а) и отражения (б) фотонных гетероструктур из 4, 6 и 12 периодов, полученные с помощью компьютерного моделирования

Результаты эксперимента

Компьютерное моделирование показало, что при чередовании уже 4 мультислоев из данных материалов в спектре пропускания пленки появляется фотонная зона. Эта уникальная особенность связана с чрезвычайно большой разницей индексов преломления используемых нами материалов. Спектральное положение фотонной зоны задавалось нами в диапазоне длин волн 650 – 800 нм фиксированием толщины отдельных мультимолекулярных слоев. Указанный спектральный диапазон находится вне полос поглощения как сополимера, так и красителя, что облегчает наблюдение фотонной зоны.

В нашем эксперименте были так подобраны числа мономолекулярных слоев, чтобы общая толщина мультислоев для каждого из материалов была равна четверти от центральной длины волны, соответствующей фотонной зоне. Результаты экспериментального исследования представлены в таблице.

Результаты экспериментального определения толщины мультислоев

вещество	толщина за один перенос, нм	показатель преломления, n	число переносов в одном периоде	толщина мультислоя d , нм	$4dn$, нм
сополимер	$2,7 \pm 0,2$	$1,43 \pm 0,01$	50	135 ± 10	772 ± 50
азокраситель	$6,8 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,02$	18	122 ± 10	783 ± 40

С наращиванием общей толщины гетероструктуры мы наблюдали падение пропускания в области 700 – 800 нм. Важно отметить, что возникшее падение пропускания происходит исключительно в гетероструктуре. Оно связано не с поглощением какого-либо из составляющих веществ, а с отражением в области фотонной зоны. Это следует из спектральных исследований толстых пленок каждого вещества в отдельности, которые показывают отсутствие заметного падения пропускания в указанном диапазоне (см. рис. 5, а). При количестве периодов, равном 12, полоса селективного отражения с максимумом на длине волны $\lambda = 780$ нм ярко выражена (см. рис. 5, б).

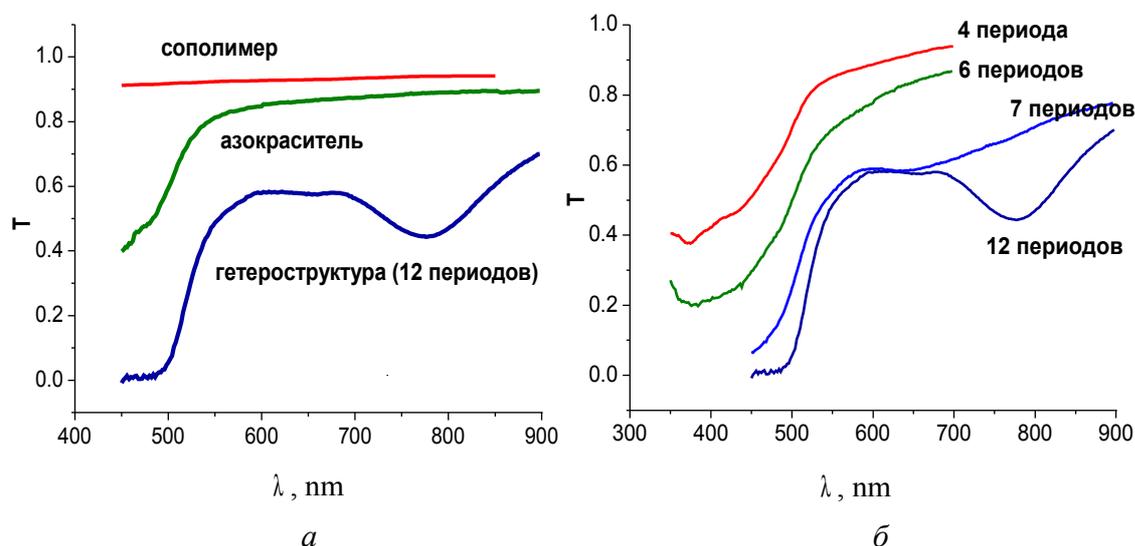


Рис. 5. Экспериментальные спектры пропускания отдельно сополимера, азокрасителя и гетероструктуры из 12 периодов (а); спектры пропускания гетероструктур, состоящих из 4, 6, 7 и 12 периодов (б)

Экспериментальные результаты в целом хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования. Однако, экспериментальные значения пропускания в области фотонной зоны отличаются от расчетных в сторону больших значений. Возникновение фотонной зоны было обнаружено в эксперименте только после 7 периодов гетероструктуры. Полученная кривая пропускания образца из 12 периодов наилучшим образом соответствует теоретической кривой для 6 периодов (см. рис. 4, *a*). Эти расхождения между экспериментом и теорией мы объясняем низким коэффициентом переноса первых мультислоев пленки. Низкий коэффициент переноса первых мультислоев является также причиной высокой погрешности при измерениях толщины одного переноса (см. таблицу) и недостаточной однородности полученных нами пленок. В этом случае недостаточного коэффициента переноса значения толщин первых мультислоев оказываются тоньше расчетных, что приводит к расщеплению фотонной зоны (вклад от первых мультислоев сдвинут в коротковолновую область спектра). В итоге минимум пропускания на 780 нм в экспериментальном образце, включающем 12 периодов оказывается менее выражен по сравнению с модельной гетероструктурой.

Выводы

В настоящее время для фотонных кристаллов используются, в основном, неорганические материалы, такие, как двуокись кремния, двуокись титана и пр. В нашей работе было предложено использовать очень гибкую технологию Ленгмюра-Блоджетт для получения фотонных структур методом переноса сверхтонких органических слоев (размером в единицы нанометров) с поверхности воды на твердые подложки. Нами были изготовлены и исследованы многослойные пленочные гетероструктуры, и показано, что они обладают фотонной зоной. Полученные результаты согласуются с результатами компьютерного моделирования для данной оптической системы. Мы надеемся, что функциональные свойства использованных материалов (эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии в азокрасителе и сегнетоэлектричество в сополимере) позволят нам в будущем управлять фотонными свойствами с помощью низкочастотного электрического поля и света.

Список литературы

1. Слепов Н. // Электроника: наука, технология, бизнес. 2000. Т. 2. С. 32 – 35.
2. Kopp V. I., Zhang Z.-Q., Genack A. Z. // Progress in Quantum Electronics. 2003. Т. 27. С. 369 – 416.
3. Блинов Л. М., Фридкин В. М., Палто С. П. и др. // УФН. 2000. Т. 170. С. 247 – 267.
4. Козенков В. М., Юдин С. Г., Катъшев Е. Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 20. С. 1265.
5. Berreman D. W. // J. Opt. Soc. Am. 1972. Vol. 62. P. 502.
6. Palto S. P. // JETP. 2001. Vol. 92. P. 552.

Поступила в редакцию 22.09.2009 г.