

УДК 535.4: 535.5: 535.8: 535.012.2: 535.016

Н. В. Каманина^{1,2,3}

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ,
ФОТОПРОВОДНИКОВЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ**

**INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURES INFLUENCE
ON PHOTOREFRACTIVE, PHOTOCONDUCTIVE AND DYNAMIC
PROPERTIES OF ORGANIC MATERIALS INCLUDING LIQUID CRYSTALS**

¹НПК «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
199034 Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 12. E-mail: nvkamanina@mail.ru

²Санкт-Петербургский Электротехнический университет («ЛЭТИ»),
197376 Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, д. 5.

³Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики
и оптики («ИТМО»). 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49

На примере ряда органических сопряженных материалов, структурированных нанообъектами, как то: фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками – рассмотрено влияние таких наносенсибилизаторов на фоторефрактивные, фотопроводниковые и динамические свойства органических систем. Исследуются вопросы улучшения нелинейных оптических характеристик на примере изучения дифракционных откликов органических материалов и светоиндуцированного изменения показателя преломления в режиме дифракции Рамана-Ната на разных пространственных частотах, при варьировании концентрацией сенсibilизатора и плотностью энергии записи. На основе анализа вольтамперных характеристик представлены результаты увеличения подвижности носителей заряда в органических наноструктурированных средах, подтверждена корреляция между фотопроводниковыми и фоторефрактивными свойствами, установлены процессы оптимизации динамических свойств больших органических молекул при электрическом и световом воздействии. Установлено, что введение фуллеренов, нанотрубок, квантовых точек в органические сопряжённые материалы, с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием, вызывает изменение как фотопроводниковых, так и фоторефрактивных параметров матричной среды вне зависимости от вида вводимого нанообъекта.

Ключевые слова: органические материалы, фуллерены, нанотрубки, квантовые точки, жидкие кристаллы, фоторефракция, фотопроводимость, динамические характеристики, подвижность носителей, взаимодействие лазерного излучения с веществом.

Based on different organic conjugated materials nanostructured with fullerenes, nanotubes or quantum dots, the influence of the nanosensitization both on photorefractive and photoconductive features as well as on dynamic properties of organic materials has been considered. The questions of improvement of nonlinear optical characteristics have been studied

~~~~~

*via investigation of diffractive response of organics materials and their laser-induced change in the refractive index. The refraction has been studied under Raman-Nath diffraction conditions at different spatial frequency, at various content of nanosensitizers and at different laser energy density. Analyzing the volt-ampere characteristics the results of charge carrier mobility increasing has been established in the nanostructured organic media. The correlation between photoconductive and photorefractive properties has been supported for large organic molecules at electric and light interaction.*

**Key words:** organic materials, fullerenes, nanotubes, quantum dots, liquid crystals, photorefraction, photoconductivity, dynamic characteristics, charge carrier mobility, laser-matter interaction

## Введение

Развитие критических направлений в области наноматериалов и нанотехнологий стимулировало интенсивное изучение свойств наноструктурированных систем, физико-химических процессов в них, а также поиск новых перспективных областей применения. Известно, что в последние десять лет в качестве новых наносенсибилизаторов, вызывающих изменение спектральных, фоторефрактивных, фотопроводниковых, динамических характеристик матричных композиций, рассматриваются фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , высшие), углеродные нанотрубки (одно- и многостенные), квантовые точки (например, на основе  $CdSe(ZnS)$ ). Такие исследования, во-первых, подтверждают перспективность выбора органических компонентов в плане замены ими неорганических электрооптических и фоторефрактивных объёмных кристаллов, во-вторых, помогают накапливать фундаментальные знания в области формирования новой области: фотофизики наноматериалов и наносистем [1 – 3].

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае использования фуллеренов и квантовых точек необходимо учитывать два таких весомых аргумента: уникальную систему энергетических уровней и высокое сродство к электрону. При применении углеродных нанотрубок во внимание берётся их высокая проводимость, комплексные механизмы передачи возбуждения и прочность C–C связей [4 – 6].

Ранее было продемонстрировано [3, 7 – 10] формирование увеличенного пути переноса заряда, роста дипольного момента, увеличение локальной поляризуемости единицы объёма среды в различных органических сопряжённых материалах, сенсibilизированных нанообъектами. Были приведены аргументы в пользу наличия вышеуказанных процессов; эти аргументы основывались на масс-спектрометрических данных, спектральных исследованиях, голографической записи тонких дифракционных решёток в наноструктурных органических материалах, на изучении вольтамперных характеристик и их соответствия изменению фоторефрактивных параметров. Была предложена модель [7] доминирования межмолекулярного процесса переноса носителей заряда в донорно-акцепторных композициях над внутримолекулярными процессами. Анализируя результаты предыдущих исследований и представляя новые данные, можно привести модельную схему переноса заряда в органическом нанокомпозите. Такая схема показана на рис. 1. Заметим, что сродство к электрону фуллерена, на уровне 2,65 – 2,7 эВ, а также сродство к электрону используемых квантовых точек (4,4 – 4,6 эВ) существенно выше аналогичного параметра для внутримолекулярного акцептора (0,4 – 1,1 эВ) изучаемых групп донорно-акцепторных молекул на примере полиимидов, пири-

динов, пролинолов. При сенсбилизации углеродными нанотрубками, естественно, кроме акцепторной способности «фуллереновой шапочки», необходимо учитывать более сложный механизм переноса заряда, включая перенос носителей вдоль нанотрубки, поперёк нанотрубки, между нанотрубками, внутри нанотрубки, между органической молекулой и нанотрубкой. Существенный вклад в процесс переноса носителей вносит дополнительный поток электронов с остова нанотрубок.

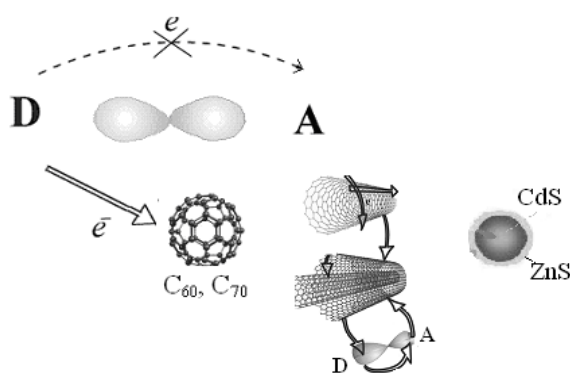


Рис. 1. Возможная модельная схема переноса заряда между органическим донором сопряжённой органической донорно-акцепторной молекулы и акцептором: фуллереном, нанотрубкой, квантовой точкой

Отмеченные особенности модифицирования свойств органических материалов фуллеренами, нанотрубками и квантовыми точками позволяют находить новые области практической реализации устройств на их основе. В данной работе анализируются данные по изменению фоторефрактивных, фотопроводниковых и динамических параметров большой группы органических молекул при применении нанообъектов в качестве сенсбилизаторов.

### Экспериментальные условия

В качестве исследуемых органических  $\pi$ -сопряжённых матриц, с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием, были выбраны довольно широко используемые модельные системы, такие как: полиимид (PI), *N*-(4-нитрофенил)-*L*-пролинол (NPP), 2-(*N*-пролинол)-5-нитропиридин (PNP), 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP), полианилин (PANI), нематические жидкокристаллические (ЖК) составы из класса цианобифенилов. Напомним, что ряд указанных органических материалов ранее изучался нами достаточно скрупулёзно на предмет проявления в них спектральных изменений [11], эффектов ограничения лазерного излучения [12 – 14], возможности записи амплитудно-фазовых голограмм и конверсии лазерного излучения [15 – 19], изменения подвижности носителей заряда и выявления связи между изменением фоторефрактивных и фотопроводниковых характеристик [20, 21].

Концентрация вводимой добавки на основе фуллеренов или квантовых точек варьировалась в диапазоне 0,003 – 5,0 вес.%; концентрация углеродных нанотрубок выбиралась в диапазоне 0,01 – 0,1 вес.%. Тонкие плёнки указанных веществ, сенсби-

лизованных нанообъектами, получали методом центрифугирования из раствора тетрафторэтана или хлороформа. Толщина плёнок была 2 – 5 микрон. Собранные в S-конфигурации ЖК-ячейки имели толщину 5 – 10 микрон. При измерениях фотопроводниковых параметров тонкие плёнки поливались на поверхность прозрачных проводящих контактов из окислов индия и олова, на верхнюю поверхность плёнок наносился золотой электрод. Вольтамперные характеристики тестировались при использовании прибора Voltmeter-electrometer В7–30 и Characteriscope–Z, type TR-4805.

Фоторефрактивные параметры изучались при измерении отклика в первом порядке дифракции в режиме Рамана Ната по голографической методике, аналогично [21, 22]. Тонкая дифракционная решётка записывалась на длине волны второй гармоники импульсного неодимового лазера, 532 нм, при длительности импульса 10 – 20 нс, плотность энергии была 0,01 – 0,9 Дж×см<sup>-2</sup>. Пространственная частота записи варьировалась в диапазоне 90 – 150 мм<sup>-1</sup>. Оптическое пропускание исследовалось с помощью спектрофотометра SF-26 в видимом диапазоне спектра, а также с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 9 для работы в ИК-области. Дополнительно, для изучения процесса наноструктурирования и проявления комплексообразования использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп «NT-MDT» – «Bio47-Smena» в режиме «share-force», а также времяпролётный масс-спектрометр Reflex III Bruker.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 представлены данные по измерению вольтамперных параметров разных изученных органических систем при их сенсibilизации фуллеренами и, отдельно, – модельной системы на основе полиимидной матрицы при её сенсibilизации фуллеренами, нанотрубками и квантовыми точками. Стоит заметить, что концентрация вводимых нанообъектов была разной при сенсibilизации фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками. Из результатов табл. 1 и 2 видно, что введение фуллеренов вызывает рост тока почти на порядок для всех представленных органических матриц. При сенсibilизации квантовыми точками наблюдается изменение тока на два порядка, а при введении нанотрубок, уже при малых напряжениях смещения, устанавливается значение тока, на несколько порядков превышающее таковое для чистых структур на основе полиимида. Ранее мы провели изучение поведения масс-спектрометрических кривых для полиимидных систем и систем на основе COANP и показали наличие дополнительных пиков, ответственных за процесс комплексообразования при введении в данные матрицы фуллеренов [13].

Остановимся на наиболее изученной модельной полиимидной матрице. Естественно предположить, что процесс комплексообразования ответственен и за повышение вольтамперных характеристик при сенсibilизации полиимидной матрицы также квантовыми точками и нанотрубками. К тому же, учитывая большой вклад потока электронов с остова нанотрубок, неудивительно, что ток меняется на несколько порядков, что наблюдалось не только при наших исследованиях, но и в работах других научно-технических групп, например в [23]. Поскольку вид вольтамперных характеристик подчиняется закону Чайлда-Лэнгмюра для токов, ограниченных пространственным зарядом, была оценена подвижность носителей для исследованных систем. Использовалось соотношение, приведённое в публикации [24] для органических систем с изначально малой подвижностью носителей заряда:

$$\mu \approx 10^{13} \frac{Id^3}{\varepsilon V^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $I$  – плотность тока,  $d$  – толщина среды,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $V$  – напряжение смещения.

Таблица 1

**Фототок органических систем, сенсibilизированных фуллеренами**

| Напря-<br>жение<br>смеще-<br>ния, В | Значение тока при освещении плёнки, А |                                 |                        |                                     |                        |                                   |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
|                                     | Чистый<br>PI                          | PI+0,2<br>вес.% C <sub>70</sub> | Чистый<br>COANP        | COANP+<br>1,0 вес.% C <sub>70</sub> | Чистый<br>NPP          | NPP+<br>1,0 вес.% C <sub>60</sub> |
| 0                                   | $2,77 \times 10^{-12}$                | $4,33 \times 10^{-12}$          |                        |                                     |                        |                                   |
| 5                                   | $2,98 \times 10^{-11}$                | $5,0 \times 10^{-11}$           | $0,5 \times 10^{-12}$  | $0,8 \times 10^{-12}$               | $0,14 \times 10^{-11}$ | $0,4 \times 10^{-9}$              |
| 10                                  | $6,96 \times 10^{-11}$                | $1,1 \times 10^{-10}$           | $0,6 \times 10^{-12}$  | $0,8 \times 10^{-12}$               | $0,54 \times 10^{-11}$ | $0,17 \times 10^{-8}$             |
| 15                                  | $1,01 \times 10^{-10}$                | $2,3 \times 10^{-10}$           | $0,16 \times 10^{-11}$ | $0,2 \times 10^{-11}$               | $0,57 \times 10^{-11}$ | $0,25 \times 10^{-8}$             |
| 20                                  | $1,44 \times 10^{-10}$                | $3,7 \times 10^{-10}$           | $0,26 \times 10^{-11}$ | $0,36 \times 10^{-11}$              | $0,6 \times 10^{-11}$  | $0,3 \times 10^{-8}$              |
| 30                                  | $2,5 \times 10^{-10}$                 | $8,0 \times 10^{-10}$           | $0,3 \times 10^{-11}$  | $0,21 \times 10^{-10}$              | $0,8 \times 10^{-11}$  | $0,37 \times 10^{-8}$             |
| 40                                  | $3,8 \times 10^{-10}$                 | $1,4 \times 10^{-9}$            | $0,42 \times 10^{-11}$ | $0,45 \times 10^{-10}$              | $0,2 \times 10^{-10}$  | $0,48 \times 10^{-8}$             |
| 50                                  | $5,7 \times 10^{-10}$                 | $2,4 \times 10^{-9}$            | $0,46 \times 10^{-11}$ | $0,8 \times 10^{-10}$               | $0,35 \times 10^{-10}$ | $0,7 \times 10^{-8}$              |

Таблица 2

**Фототок полиимидных систем с разными нанобъектами**

| Напряжение<br>смещения,<br>В | Значение тока при освещении плёнки, А |                                 |                                          |                                                |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                              | Чистый PI                             | PI+0,2 вес.%<br>C <sub>70</sub> | PI+0,1 вес.%<br>углеродных<br>нанотрубок | PI+0,003 вес.%<br>квантовых точек<br>CdSe(ZnS) |
| 0                            | $2,77 \times 10^{-12}$                | $4,33 \times 10^{-12}$          |                                          |                                                |
| 1                            |                                       |                                 | $\sim \text{to } 10^{-4} - 10^{-3}$      |                                                |
| 5                            | $2,98 \times 10^{-11}$                | $5,0 \times 10^{-11}$           |                                          |                                                |
| 10                           | $6,96 \times 10^{-11}$                | $1,1 \times 10^{-10}$           |                                          |                                                |
| 15                           | $1,01 \times 10^{-10}$                | $2,3 \times 10^{-10}$           |                                          |                                                |
| 20                           | $1,44 \times 10^{-10}$                | $3,7 \times 10^{-10}$           |                                          |                                                |
| 30                           | $2,5 \times 10^{-10}$                 | $8,0 \times 10^{-10}$           |                                          | $\sim \text{to } 10^{-9} - 10^{-8}$            |
| 40                           | $3,8 \times 10^{-10}$                 | $1,4 \times 10^{-9}$            |                                          |                                                |
| 50                           | $5,7 \times 10^{-10}$                 | $2,4 \times 10^{-9}$            |                                          |                                                |

Из рассчитанных и проанализированных значений подвижности для чистых и сенсibilизированных различными нанобъектами полиимидных матриц было установлено следующее соотношение этих величин:

$$\mu(\text{PI}_{\text{чистый}}) < \mu(\text{PI}_{\text{C60,C70}}) < \mu(\text{PI}_{\text{УНТ,КТ}}). \quad (2)$$

Известно, что для полиимидных матриц проводимость в большей степени определяется именно подвижностью носителей заряда, а не их числом, поскольку энергия активации проводимости совпадает с энергией активации подвижности [25]. В двойном логарифмическом масштабе значения проводимости и подвижности при близких значениях температуры и напряженности приложенного электрического поля ложатся на одну прямую под углом  $45^\circ$  по отношению к осям координат. Неизменность угла наклона зависимости  $\lg \sigma = f(\lg \mu)$  говорит о том, что изменение проводимости в данных системах, в основном и определяется изменением подвижности носителей заряда. Результат прямого вычисления подвижности носителей заряда устанавливает диапазон изменения значений подвижности для чистых полиимидных матриц:  $\sim 10^{-7} - 10^{-5} \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$  и  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$  – при сенсibilизации последних указанными выше нанобъектами. При исследовании кубичной нелинейной восприимчивости среды [7] было выявлено, что изменение подвижности носителей заряда связано с созданием повышенного дипольного момента при введении наносенсibilизаторов [26] и коррелирует с изменением поляризации локального объема среды при введении нанобъектов, а также обуславливает улучшение динамических процессов в наноструктурированных средах.

Экспериментальные данные по измерению вольтамперных характеристик и пересчет на изменение такого макропараметра систем, как подвижность носителей заряда, достаточно хорошо согласуются с фотопроводниковыми характеристиками, изученными по изменению дифракционных откликов и значений лазерно-индуцированного изменения показателя преломления при сенсibilизации органических материалов нанобъектами. Данные по этому циклу исследований фоторефрактивных свойств представлены в табл. 3, с учетом результатов публикации [27]. Все результаты получены автором данной работы или под её руководством, за исключением параметров чистого COANP, что исследовалось при непрерывном воздействии лазерного излучения в указанной работе [27]. Светоиндуцированное изменение показателя преломления  $\Delta n_i$  в тонких пленках изучаемых структур было оценено по методике [28, 29] по формуле:

$$\eta = I_1 / I_0 = (\pi \Delta n_i d / 2\lambda)^2, \quad (3)$$

где  $\eta$  – дифракционная эффективность;  $I_1$  – интенсивность в первом порядке дифракции;  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $\Delta n_i$  – наведенное изменение показателя преломления;  $d$  – толщина пленки;  $\lambda$  – длина волны излучения лазера.

Из данных табл. 3, например, для модельной системы: полиимид-нанобъект, видно, что уже при меньших концентрациях квантовых точек и нанотрубок, а также при больших пространственных частотах записи тонкой дифракционной решетки удастся получить значения наведенного двулучепреломления большие, чем для систем с фуллеренами, что вполне логично согласуется с ранее сделанными выводами при изучении фотопроводниковых свойств. Стоит отметить, что для той же модельной полиимидной матрицы, при облучении её лазерной энергией с плотностью на уровне  $0,5 - 0,6 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ , удастся достичь согласования по перестройке конфигурации молекулы полиимида из тетраэдральной в планарную с теплотой перехода  $350 - 400 \text{ ккал} \cdot \text{мол}^{-1}$  при молекулярной массе основного структурного звена полиимида 750 а.е. Как отмечалось

ранее, такой переход, находящийся для материалов полиимидной группы в диапазоне  $100 - 700$  ккал·мол $^{-1}$  [30], позволяет реализовать эффективный перенос заряда между донором (трифениламино) и сенсibiliзирующим акцептором, как показано нами ранее [26].

Из данных по лазерно-индуцированному изменению показателя преломления были рассчитаны значения коэффициентов нелинейной рефракции  $n_2$  и нелинейной кубичной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  исследованных систем. Вычисления коэффициента нелинейной рефракции были сделаны с учётом следующего соотношения [28]:

$$n_2 = \Delta n_i / I \quad (4)$$

Величина кубичной нелинейной восприимчивости определялась из соотношения:

$$n_2 = 16\pi^2 \chi^{(3)} / n_0 c, \quad (5)$$

где  $I$  – интенсивность,  $n_0$  – линейный показатель преломления среды,  $c$  – скорость света

Для указанных в табл. 3 материалов, сенсibiliзированных фуллеренами, углеродными нанотрубками и квантовыми точками на основе CdSe(ZnS), значения нелинейных оптических коэффициентов находятся в диапазоне:  $n_2 \sim 10^{-7}$  см $^2$ кВт $^{-1}$  и  $\chi^{(3)} \sim 10^{-9}$  см $^3$ ×эрг $^{-1}$  – для тонких плёнок и  $n_2 \sim 10^{-6}$  см $^2$ кВт $^{-1}$  и  $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$  см $^3$ ×эрг $^{-1}$  – для полимер-диспергированных жидкокристаллических структур.

Для примера, на рис. 2, а показана дифракционная картина, записанная в наноструктурированной органической полиимидной 3D-среде при переходе от обратимого в необратимый процесс голографической записи. Видно, что кроме горизонтального распределения порядков дифракции регистрируются максимумы по вертикали на другой пространственной частоте, обусловленной сформировавшимся наноструктурированным рельефом.

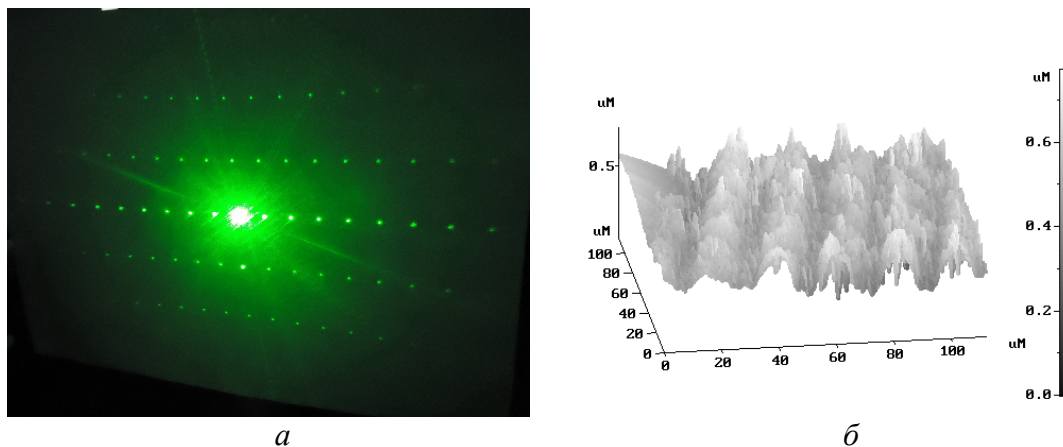


Рис. 2. Вид наноструктурного рельефа, записанного в сенсibiliзированной нанообъектами органической 3D-среде при переходе из обратимого в необратимый процесс голографической записи (а); б – снимок, полученный с использованием атомно-силового микроскопа при регистрации записанной голографической картины

На рис. 2, б показан наноструктурный рельеф, полученный с использованием атомно-силовой микроскопии. Это обстоятельство указывает на то, что вполне осуществимо повышение плотности записи при введении нанообъектов в сопряжённую органическую структуру.

Таким образом, установленные и изученные значения фотопроводниковых и фоторефрактивных характеристик органических материалов с фуллеренами, нанотрубками и квантовыми точками, зачастую превосходят таковые параметры для традиционно используемых в лазерной физике и нелинейной оптике неорганических электрооптических и фоторефрактивных твердотельных объёмных кристаллов, скажем таких, как  $\text{LiNbO}_3$ , KDP, DKDP, BSO и др. Это указывает на конкурентоспособность органических тонкоплёночных систем с новыми сенсibilизаторами: фуллеренами, углеродными нанотрубками и квантовыми точками, в сравнении с объёмными неорганическими структурами.

### **Заключение**

Исследования, проведённые в данной работе, показывают перспективность использования процесса наноструктурирования объёма органических электрооптических и фоторефрактивных материалов, а также определяет место органических материалов, сенсibilизированных нанообъектами, в ряде других систем, традиционно используемых для целей лазерной, телекоммуникационной, медицинской, др. техники. При проведении наноструктурирования удаётся:

1) исследовать новые органические фотопроводниковые материалы, пригодные для солнечной энергетики и систем хранения газов и примесей, где параметром, тестируемым при определении концентрации примесей, может выступать проводимость (сопротивление) матрицы при её сенсibilизации нанообъектами;

2) изучить и разработать новые органические фоторефрактивные 3D-среды при их использовании для замены твёрдотельных неорганических оптоэлектронных элементов органическими, то есть для систем записи-считывания оптической информации, преобразования по частоте, переключению, модуляции и ограничению лазерного излучения, а также для биомедицинского применения при создании устройств с повышенной чувствительностью или памятью. Здесь, возможно, стоит учитывать, не только технологический синтез и особенности процесса сенсibilизации нанообъектами, но факт наличия более совершенного дизайна и малых размеров органических оптических элементов, по сравнению с объёмными неорганическими, поскольку неорганические электрооптические и фоторефрактивные кристаллы, как правило, трудно синтезировать (выращивать), к ним необходимо прикладывать высокие значения напряжений питания, их необходимо вакуумировать, они хрупки, др. При сравнимых фотопроводниковых и фоторефрактивных характеристиках, органические оптические элементы лишены отменных выше недостатков;

3) изучить и разработать новые органические электрооптические жидкокристаллические материалы и устройств на их основе для целей отечественной дисплейной, медицинской техники, систем телекоммуникаций, лазерной, автомобильной, атомной промышленности, др. В этой связи стоит сказать, что не только сам процесс сенсibilизации объёма жидкокристаллической мезофазы нанообъектами играет существенную роль в достижении оптимальных параметров по разрешению, чувствительности и быстродействию, но и граница раздела фаз: твёрдое тело – ЖК. Действительно, при создании наноструктурированного рельефа для укладки молекул жидкого кристалла, когда,



например, сам проводящий слой выполняет роль проводника электричества и ориентанта, в этом случае, сокращается число технологических операций, поскольку ликвидируется непосредственный высокоомный ориентирующий слой, а также снижается уровень амплитуды прикладываемого напряжения питания для разворота молекул ЖК при их переключении из состояния «включено» (*on*) в состояние «выключено» (*off*) и наоборот, др.

В качестве установленной закономерности стоит отметить, что введение нанобъектов (фуллеренов, нанотрубок, квантовых точек) в органические сопряжённые материалы, с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием, приводит к изменению как фотопроводниковых, так и фоторефрактивных параметров матричной среды *вне зависимости* от вида вводимого нанобъекта.

*Авторы благодарят своих коллег, на разных этапах работы оказывающих сильную помощь в проводимых исследованиях, а именно: профессора Н. М. Шмидт (ФТИ им. Л. Я. Иоффе, Санкт-Петербург), А. И. Плеханова (ИАиЭ СО РАН, Новосибирск), В. Г. Погареву, Ю. М. Воронина (ГОИ им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург), С. В. Мурашова (ГИПХ, Санкт-Петербург), а также сотрудников отдела «Фотофизика сред с нанобъектами» В. И. Студёнова и П. Я. Васильева, аспирантов С. В. Серова и Н. А. Шурпо (ГОИ им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург), привлекаемых к отдельным этапам работы.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-00916 (2010-2012), а также при поддержке гранта по программе «Перспектива» ФГУП НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова» (2008-2011 гг.). Материалы, представленные в данной публикации, предварительно обсуждались на международных материаловедческих конференциях в России и за рубежом: International Symposium on Materials and Devices for Nonlinear Optics (ISOPN'5, Porquerolles Island, France, 2009); Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2010, Израиль, 2010); Twelfth Annual Conference of Materials and Advanced Technology (YUCOMAT-2010, Черногория, 2010); VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010); 7-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (Суздаль, 2010); др.*

### Список литературы

1. Couris S., Koudoumas E., Ruth A. A., Leach S. // J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 1995. Vol. 8. P. 4537 – 4554.
2. Robertson J. // Mater. Today. 2004. Vol. 7. P. 46 – 52.
3. Kamanina N. V., Emandi A., Kajzar F., Andre'-Jean Attias // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 486. P. 1=[1043] – 11=[1053].
4. Namila S., Chandra N., Shet C. // Chemical Physics Letters. 2004. Vol. 387. P. 247 – 252.
5. Treacy M.M.J., Ebbesen T. M., Gibson J. M. // Nature. 1996. № 381. P. 678 – 681.
6. Каманина Н. В., Богдагов К. Ю., Васильев П. Я., Студенов В. И. // Оптический журнал. 2010. Т. 76. № 2. С. 84 – 86.
7. Каманина Н. В. // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445 – 454.

8. Kamanina N. V., Serov S. V., Savinov V. P., Uskoković D. P. // International Journal of Modern Physics B (IJMPB). 2010. Vol. 24. P. 695 – 702.
9. Каманина Н. В., Серов С. В., Савинов В. П. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 89 – 96.
10. Шурно Н. А., Вакуштейн М. С., Каманина Н. В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 7. С. 54 – 59.
11. Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A., Cui Y., et al. // Molecular Materials. 2000. Vol. 13. № 1 – 4. P. 275 – 280.
12. Kamanina N. V. // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2001. Vol. 3. № 5. P. 321 – 325.
13. Каманина Н. В., Плеханов А. И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 3. С. 443 – 452.
14. Каманина Н. В., Шека Е. Ф. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 4. С. 659 – 673.
15. Каманина Н. В., Сизов В., Стаселько Д. И. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 1. С. 5 – 7.
16. Kamanina N. V., Putilin S., Stasel'ko D. // Synthetic Metals 2002. Vol. 127. № 1 – 3. P. 129 – 133.
17. Kamanina N. V. // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Organic Nanophotonics. 2003. Vol. II/100. P. 177 – 192.
18. Kamanina N. V. // Synthetic Metals. 2003. Vol. 139. № 2. P. 547 – 550.
19. Ganeev R. A., Rysanuansky A. I., Kamanina N. V. et al. // J. Optics B: Quantum and Semiclassical Optics. 2001. Vol. 3. № 3. P. 88 – 92.
20. Михайлова М. М., Косырева М. М. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 11 – 20.
21. Kamanina Natalia V., Plekhanov Alexander I., Serov Sergey V. et al. // Nonlinear Optics and Quantum Optics. 2010. Vol. 40. P. 307 – 317.
22. Kamanina N. V., Vasilenko N. A. // Opt. Quantum Electron. 1997. Vol. 29. № 1. P. 1 – 9.
23. Xiaowen Jiang, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo // Polymer. 2005. Vol. 46. № 18. P. 7418 – 7424.
24. Gutman F., Lyons L. E. Organic Semiconductors. New York: J. Wileys & Sons, 1967. 858 p.
25. Mylnikov V. S. Photoconducting Polymers in Advances in Polymer Science. Springer-Verlag, Berlin, 1991. Vol. 115. 88 p.
26. Cherkasov Y. A., Kamanina N. V., Alexandrova E. L. et al. // Proceedings. SPIE. 1998. Vol. 3471. P. 254 – 260.
27. Sutter K., Hulliger J., Günter P. // Solid State Commun. 1990. Vol. 74. P. 867 – 870.
28. Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 656 с.
29. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М.: Мир, 1973. 686 с.
30. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

=====

Таблица 3

**Сравнительные данные фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ряде органических систем с фуллеренами, нанотрубками, квантовыми точками**

| Органическая структура           | Концентрация сенситизатора вес. % | Длина волны лазера, нм | Плотность энергии записи, Дж×см <sup>-2</sup> | Пространственная частота, мм <sup>-1</sup> | Длительность лазерного импульса, нс | Фотоиндуцированное изменение показателя преломления, $\Delta n_i$ |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| NPP                              | 0                                 | 532                    | 0,3                                           | 100                                        | 20                                  | $0,65 \times 10^{-3}$                                             |
| NPP+C <sub>60</sub>              | 1                                 | 532                    | 0,3                                           | 100                                        | 20                                  | $1,65 \times 10^{-3}$                                             |
| NPP+C <sub>70</sub>              | 1                                 | 532                    | 0,3                                           | 100                                        | 20                                  | $1,2 \times 10^{-3}$                                              |
| PNP                              | 0                                 | 532                    | 0,3                                           | 100                                        | 20                                  | *                                                                 |
| PNP+C <sub>60</sub>              | 1                                 | 532                    | 0,3                                           | 100                                        | 20                                  | $0,8 \times 10^{-3}$                                              |
| PI                               | 0                                 | 532                    | 0,6                                           | 90-100                                     | 10-20                               | $10^{-4}-10^{-5}$                                                 |
| PI+краситель малахитовый зелёный | 0,1                               | 532                    | 0,5-0,6                                       | 90                                         | 10-20                               | $2,8 \times 10^{-4}$                                              |
| PI+краситель малахитовый зелёный | 0,2                               | 532                    | 0,5-0,6                                       | 90-100                                     | 10-20                               | $2,87 \times 10^{-4}$                                             |
| PI+C <sub>60</sub>               | 0,2                               | 532                    | 0,5-0,6                                       | 90-100                                     | 10-20                               | $4,2 \times 10^{-3}$                                              |
| PI+C <sub>60</sub>               | 0,5                               | 532                    | 0,5-0,6                                       | 90-100                                     | 90-100                              | $4,52 \times 10^{-3}$                                             |
| PI+C <sub>70</sub>               | 0,2                               | 532                    | 0,6                                           | 90-100                                     | 10-20                               | $4,68 \times 10^{-3}$                                             |
| PI+C <sub>70</sub>               | 0,5                               | 532                    | 0,6                                           | 90-100                                     | 10-20                               | $4,87 \times 10^{-3}$                                             |
| PI+квантовые точки CdSe(ZnS)     | 0,003                             | 532                    | 0,2-0,3                                       | 100                                        | 20                                  | $2,0 \times 10^{-3}$                                              |

=====

Продолжение табл. 3

|                           |      |     |                                        |        |       |                       |
|---------------------------|------|-----|----------------------------------------|--------|-------|-----------------------|
| PI+нанотрубки             | 0,1  | 532 | 0,5-0,8                                | 90-100 | 10-20 | $5,7 \times 10^{-3}$  |
| PI+нанотрубки             | 0,05 | 532 | 0,3                                    | 150    | 20    | $4,5 \times 10^{-3}$  |
| PI+нанотрубки             | 0,07 | 532 | 0,3                                    | 150    | 20    | $5,0 \times 10^{-3}$  |
| PI+нанотрубки             | 0,1  | 532 | 0,3                                    | 150    | 20    | $5,5 \times 10^{-3}$  |
| PI+ЖК+C <sub>70</sub>     | 0,2  | 532 | 0,1                                    | 90-100 | 20    | $1,2 \times 10^{-3}$  |
| COANP                     | 0    | 532 | 0,9                                    | 90-100 | 10-20 | $10^{-5}$             |
| COANP+краситель<br>TCNQ** | 0,1  | 676 | $2,2 \text{ Вт} \times \text{см}^{-2}$ |        |       | $2 \times 10^{-5}$    |
| COANP+C <sub>60</sub>     | 5    | 532 | 0,9                                    | 90-100 | 10-20 | $6,21 \times 10^{-3}$ |
| COANP+C <sub>70</sub>     | 5    | 532 | 0,9                                    | 90-100 | 10-20 | $6,89 \times 10^{-3}$ |
| COANP+ЖК +C <sub>70</sub> | 5    | 532 | 0,0175                                 | 90-100 | 20    | $1,4 \times 10^{-3}$  |
| PANI+ЖК+C <sub>60</sub>   | 6    | 532 | 0,1-0,3                                | 100    | 10-20 | $2,6 \times 10^{-3}$  |

- - При данной плотности энергии записи дифракционная эффективность в чистой системе PNP не зарегистрирована.
- \*\* Краситель TCNQ - 7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane; данные взяты из публикации [27].