

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова

На правах рукописи

ДРАГИНДА ЮЛИЯ АНДРЕЕВНА

**ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФОТОННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОАКТИВНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЁНОК**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
С. П. Палто

МОСКВА 2013

Содержание

Введение.....	4
Глава I Обзор литературы.....	10
I.1.1 Фотонные структуры	10
I.1.2 Методы получения фотонных кристаллов.....	13
I.2 Одномерные фотонные кристаллы.....	15
Глава II Исследуемые материалы и их свойства.....	22
II.1 Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в плёнках азокрасителя.....	23
II.2 Обратный пьезоэффект в плёнках сополимера.....	28
Глава III Компьютерное моделирование.....	31
III.1 Теория и метод.....	31
III.2 Результаты численного моделирования оптических и оптоэлектрических свойств фотонных гетероструктур.....	42
Глава IV Получение образцов.....	52
IV.1 Метод Ленгмюра – Блоджетт.....	52
IV.1.1 Приготовление ленгмюровских фотонных гетероструктур и их спектральные свойства.....	59
IV.2 Метод вакуумного напыления.....	68

Глава V	Результаты экспериментальных исследований.....	80
V.1	Спектральные и поляризационные свойства гетероструктур при фотоиндуцировании оптической анизотропии.....	80
V.2	Оптоэлектрические эффекты в фотонной гетероструктуре.....	88
V.2.1	Спектры электрооптического отклика.....	91
V.2.2	Переключение электрооптического отклика во внешнем поле.....	97
VI	Заключение.....	101
VII	Список литературы.....	104

Введение.

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. Можно сделать вывод, что степень проникновения гетероструктур в жизнь человека определяется её уровень. В связи с этим, первостепенное значение приобретает технологии создания гетероструктур различного типа, их развитие и совершенствование.

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) [1, 2, 3] и экспериментальное подтверждение их сегнетоэлектрических свойств [2, 4 - 8], а также открытие эффекта ФОА в тонких ЛБ плёнках азокрасителя [9, 10]. Более подробно этот вопрос рассмотрен в Главе II данной работы, посвящённой описанию функциональных свойств каждого из исследуемых веществ в отдельности.

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 [4-(4'-нониламино)фенил]дiazенилбензойная кислота (МЭЛ-63) 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 [11 и др.]. 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 и публикации

По материалам диссертации было опубликовано 5 статей и сделано 6 докладов 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

Структура и объём диссертации

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

В первой главе даётся краткий литературный обзор по фотонным кристаллам и методам их получения, а также рассмотрен важный частный случай одномерного фотонного кристалла. Во второй главе описаны свойства отдельных компонент исследуемой гетероструктуры. В третьей главе приводятся этапы и результаты компьютерного моделирования. В четвёртой главе даётся подробное описание процесса экспериментального получения

образцов. В пятой главе представлены результаты изучения оптических и оптоэлектрических свойств гетероструктур. В заключении сделаны основные выводы.

Глава I. Обзор литературы.

I.1.1 Фотонные структуры.

Фотонный кристалл – это объект, структура которого характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света [12]. 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. Типы фотонных кристаллов принято различать по размерности модуляции профиля диэлектрической проницаемости. В зависимости от структуры кристалла выделяют одномерные (брэгговские зеркала), двумерные и трехмерные фотонные кристаллы, характеризующиеся соответственно периодичностью в одном, двух или трёх направлениях: (рис. I.1)

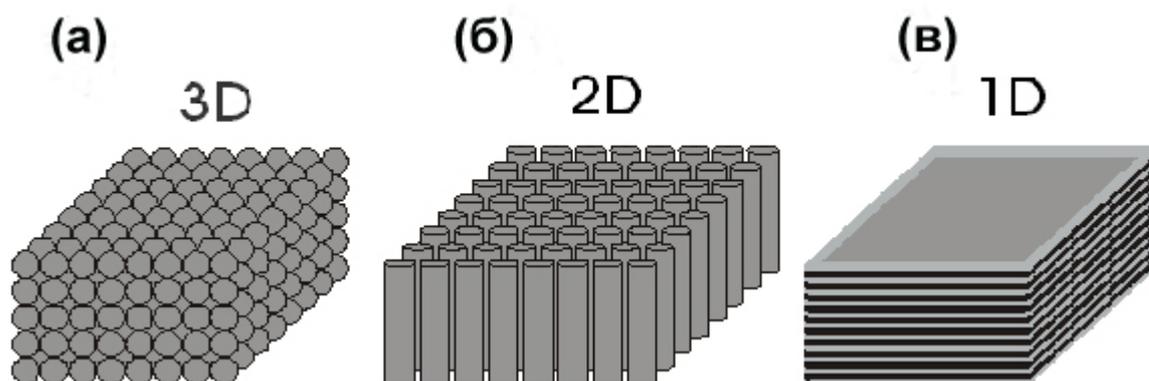


Рис. I.1. Типы фотонных кристаллов различной размерности: (а) – трехмерный фотонный кристалл; (б) - двумерный фотонный кристалл; (в) - одномерный фотонный кристалл.

Иногда вводят ещё понятие четырёхмерного (4D-) фотонного кристалла [13]. Действительно, наличие динамических неоднородностей, «уложенных» в

структуру кристалла, позволяет добавить еще одну, четвертую размерность - время. Для иллюстрации некоторых свойств 4D-фотонных кристаллов приводят следующий пример. Обычная 3D-голограмма представляет собой пространственное распределение оптических неоднородностей и является статической моделью пространственной передаточной функции объекта съёмки. Дополнив пространственное распределение неоднородностей временным распределением (то есть, задав закон изменения во времени оптических свойств элементов фотонного кристалла), мы получим среду для фиксации полной пространственно-временной передаточной функции. Однако, в этом случае надо, чтобы существовала память, которая бы хранила все временные изменения. Сама структура должна обладать свойствами для воспроизведения содержания этой памяти в виде специфического пространственного распределения неоднородностей для каждого момента времени.

В зависимости от величины контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры, фотонные кристаллы могут обладать полной запрещённой зоной или псевдо-запрещённой зоной. Наличие полной запрещённой зоны означает, что в некотором спектральном диапазоне электромагнитные волны любой поляризации не могут распространяться в кристалле ни в одном кристаллографическом направлении. Псевдо-запрещённая зона характеризуется тем, что условие невозможности входа/выхода в кристалл электромагнитных волн из определённого спектрального диапазона нарушается вдоль какого-либо направления (или нескольких направлений). Часто вместо термина "псевдо-запрещённая зона" используется термин "стоп-зона". В этом случае понимается диапазон длин волн, запрещённый для распространения в каком-либо определённом кристаллографическом направлении. Трёхмерные фотонные кристаллы могут иметь полную запрещённую зону, псевдо-запрещённую зону и всегда имеют стоп-зоны. Двухмерные и одномерные фотонные кристаллы характеризуются

только наличием стоп-зон. Для создания полной запрещённой зоны структура фотонного кристалла должна соответствовать гранецентрированной кубической решетке [14].

Одними из первых материалов, которые стали рассматриваться в качестве фотонных кристаллов, были синтетические опалы. Периодичность структуры опала в масштабе, сопоставимом с длиной волны видимого света, является причиной иризации – необычной игры света. Иризация опалов является видимым проявлением наличия в них фотонных стоп-зон.

Периодические структуры с выраженной интерференционной окраской часто встречаются в живой природе. Структурами с одномерной периодичностью являются, например, покрытия на крыльях некоторых бабочек, хвостовых перьях павлина, панцирях некоторых жуков. Роль интерференции в окраске перьев павлинов отмечал еще Исаак Ньютон в 1730г. Структуры с двумерной периодичностью присутствуют в строении глаз насекомых (например, моли), а также человека и других млекопитающих, в строении некоторых видов водорослей. Двумерная периодичность присуща натуральным жемчужинам, состоящим из слоистой упаковки цилиндрических элементов.

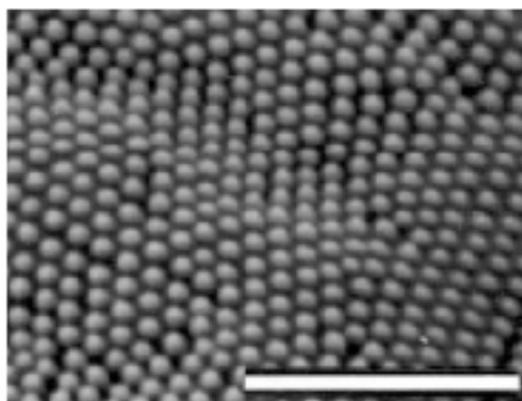


Рис.1.2 [15] Наружная поверхность глаза бабочки *Vanessa kershawi*. Длина метки - 2 мкм.

Функциональность строения живых организмов, сформировавшихся под влиянием естественного отбора, приводит к мысли о целевом использовании оптических свойств периодических структур в живой природе.

Во многих случаях такая целесообразность не вызывает сомнений. Например, регулярная пористая структура глаз насекомых (рис. 1.2) и роговицы глаз млекопитающих является эффективным антиотражающим покрытием, обеспечивающим прохождение света с минимальным френелевским отражением и с одновременной возможностью физико-химического обмена с окружающей средой для внутренних тканей глаза [15].

1.1.2 Методы получения фотонных кристаллов.

Реализовать пространственную модуляцию диэлектрической проницаемости в среде можно различными способами [12].

Во-первых, требуемая структура может быть получена с использованием литографических технологий, представляющих собой многостадийный процесс, включающий изготовление маски, экспонирование и последующую модификацию внешнего слоя структурируемого материала. Разрешение данного метода зависит от типа используемого излучения. Фотолитография позволяет создавать упорядоченные структуры с разрешением вплоть до 200 нм, используя способность некоторых материалов (полимеры и т.д.) изменять свои свойства под воздействием света. При использовании электронных и ионных пучков в методах электронно-лучевой и ионно-лучевой литографии разрешение удаётся увеличить до 10 нм. Литографические методы наиболее успешно применяются для получения 2D-структур малой толщины. Синтез трехмерных ФК таким способом возможен лишь при послойном формировании структуры, что, в свою очередь, связано с рядом технологических трудностей.

Вторым способом получения фотонных кристаллов является голография [16]. В основе этого метода лежит интерференция двух или более когерентных

волн, которая создает периодическое распределение интенсивности электромагнитного поля и позволяет производить модификацию материала в нужных точках пространства. С помощью голографических технологий могут быть получены как двухмерные, так и трёхмерные ФК (рис.1.3).

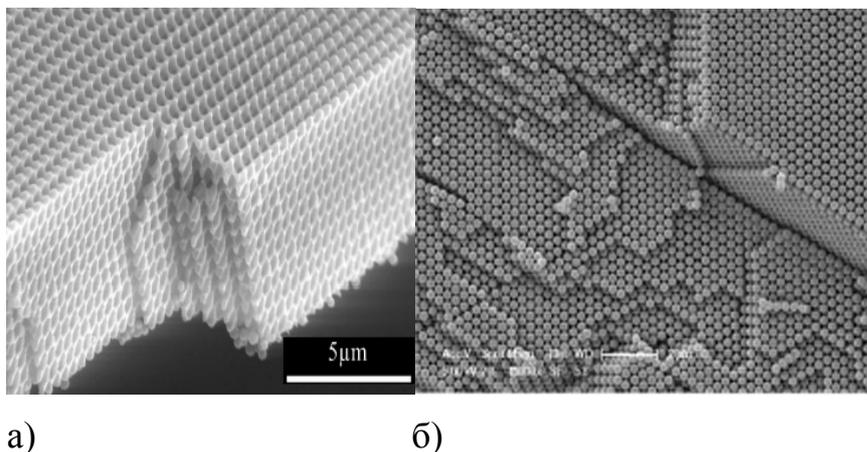


Рис.1.3. [16,17] Фотонные кристаллы, полученные (а) лазерной голографией, (б) самосборкой.

Достоинством литографических и голографических методов получения фотонных кристаллов является высокое качество формируемой структуры, однако для их реализации требуется дорогостоящее оборудование. Получение единичных образцов такими способами оказывается экономически не целесообразно, в связи с чем данные методы зачастую оказываются неудобными для изучения фотонных кристаллов в лабораторных условиях.

Другая группа методов получения фотонных кристаллов основана на использовании так называемых самоорганизующихся структур [17] (рис. 1.3 (б), рис.1.4). Примером могут служить коллоидные кристаллы (или синтетические опалы), обычно состоящие из сферических частиц полистирола, полиметилметакрилата или оксида кремния. Следует отметить возможность получения инвертированных опалов на основе самоорганизующихся структур, в которых отражающее вещество заполняет пустоты плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ). В этом случае исходная матрица (микросферы) обычно

удаляется для получения максимального диэлектрического контраста, который определяет ширину запрещённых фотонных зон. Такие объекты обладают структурой, идентичной к ГЦК структуре матрицы коллоидного кристалла, однако состоят уже из элементов несферической формы, что в конечном счёте приводит к получению полной фотонной запрещённой зоны.

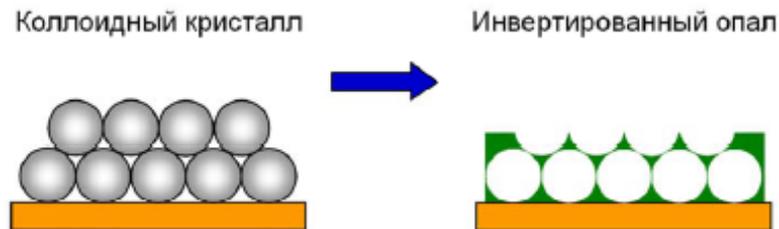


Рис. 1.4 [17] Схематическое изображение коллоидного кристалла из сферических частиц и инвертированного опала, полученного на его основе.

Достоинствами данного способа являются простота метода и возможность получения фотонных кристаллов и инвертированных структур на их основе из практически любого вещества.

1.2 Одномерные фотонные кристаллы.

Наиболее простой и распространённый способ получения одномерных периодических структур – это вакуумное послойное напыление поликристаллических диэлектрических или полупроводниковых плёнок [18, 19]. Этот метод получил большое распространение в связи с использованием периодических структур при производстве лазерных зеркал и интерференционных фильтров. В таких структурах при использовании материалов с показателями преломления, различающимися примерно в 2 раза (например, ZnSe и Na₃AlF₆), возможно создание полос отражения шириной до 300 нм, перекрывающих практически всю видимую область спектра.

В данной работе одномерные фотонные органические гетероструктуры были экспериментально получены не только методом вакуумного напыления, но и методом Ленгмюра – Блоджетт. Особенности каждого метода рассмотрены в Главе IV.

Общая концепция фотонного кристалла возникла на основе аналогии между свойствами электромагнитных волн и свойствами электронов в кристаллах [20]. Формирование и развитие этой концепции стало возможным благодаря переносу волновых представлений квантовой теории твёрдого тела на случай электромагнитных волн в неоднородной среде. Рассмотрим свойства электромагнитных волн в среде с периодическим изменением диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)=\varepsilon(x+a)$ вдоль направления распространения (рис. I.5).

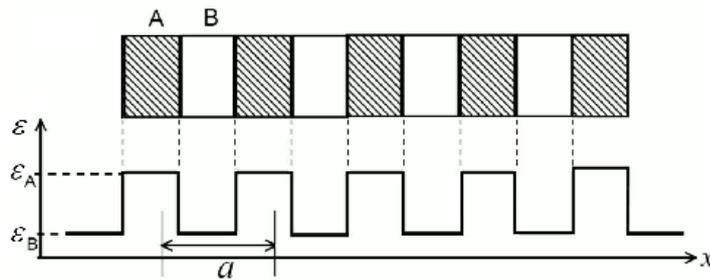


Рис. I. 5 Оптический аналог квантовомеханической модели Кронига-Пенни: слоистая периодическая среда.

Волновое уравнение

$$\nabla^2 E(x,t) - \frac{1}{c^2} \varepsilon(x) \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.1})$$

для электрического поля

$$E(x,t) = E(x)e^{i\omega t} \quad (\text{I.2})$$

принимает вид уравнения Гельмгольца

$$\nabla^2 E(x) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E(x, t) = 0 \quad (I.3)$$

В уравнениях (I.1)-(I.3) ω - частота поля, t – время. Уравнение Гельмгольца (I.3) математически изоморфно одночастичному стационарному уравнению Шредингера (I.4)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (I.4)$$

с потенциалом, обладающим трансляционной симметрией (I.5):

$$U(x) = U(x + a) \quad (I.5)$$

Как и в случае уравнения (I.4), уравнению (I.3) удовлетворяют функции $E(x)$, которые имеют вид амплитудно-модулированной плоской волны (I.6):

$$E(x) = E_k(x) e^{ikx} \quad (I.6)$$

Состояния поля $E_{km}(x)$, различающиеся значениями волнового числа $k_m = k \pm (2\pi m/a)$ (m – целое число), оказываются эквивалентными. Функция $E_k(x)$ удовлетворяет условию периодичности $E_k(x) = E_k(x+a)$. Как и в случае одноэлектронной задачи квантовой механики, периодичность среды приводит к появлению разрывов на дисперсионной кривой $k(\omega)$ и образованию интервалов $\Delta\omega$, для которых нет решений уравнения (I.3) в виде бегущих волн.

Таким образом, в результате интерференции световых волн, отражённых от областей с различным показателем преломления, образуются фотонные стоп-зоны. Причём существует бесконечное число стоп-зон с частотным

разрывом $\Delta\omega$, уменьшающимся по мере увеличения номера зоны. Интерференция волн, отраженных от пары слоёв, будет конструктивной при выполнении условия Брэгга (I.7):

$$2(n_1d_1 + n_2d_2) = m\lambda_m, \quad m=1,2,3,\dots, \quad (\text{I.7})$$

где n_1d_1 и n_2d_2 – оптические толщины слоёв А и В соответственно (см. рис. 5), λ_m – максимумы в спектре коэффициента отражения **R** и минимумы в пропускании **T** для длин волн, соответствующих серединам фотонных стоп-зон.

Если периодическая слоистая структура образована слоями равной оптической толщины

$$n_1d_1 = n_2d_2, \quad (\text{I.8})$$

то, согласно (I.7), в этом практически важном случае центральная частота $\omega_1 = 2\pi c/\lambda_1$ в полосе отражения определяется из так называемого четвертьволнового условия:

$$\frac{\lambda_1}{4} = n_1d_1 = n_2d_2, \quad (\text{I.9})$$

а спектр пропускания является периодической функцией частоты с периодом $2\omega_1$.

В общем случае, для скалярных величин ε нет общего аналитического решения даже одномерной задачи для спектральных амплитуд волн электрического поля в периодической среде. Данная задача может быть решена только численно.

Для иллюстрации сказанного можно привести в пример результаты численного эксперимента, проведённого в нашей лаборатории и подробно описанного в [21, 22]. В качестве виртуального одномерного фотонного кристалла рассматривалась система, состоящая из пяти пар слоёв диэлектрика, перемежающихся с воздухом, где каждый слой в паре имел оптическую толщину $\lambda/4$. При этом толщина слоя диэлектрика составляла $d_d=0.075$ мкм (при показателе преломления $n_d=2$), а слоя воздуха – $d_v=0.15$ мкм при $n_v=1$. На рис. I.6 в спектре пропускания видны две запрещённые полосы (стоп-зоны). Эти полосы разделены одинаковыми частотными интервалами, в которых видны осцилляции пропускания, число и амплитуда которых зависит от числа слоёв в системе. Ширина стоп-зон определяется разностью показателей преломления $\delta n = n_d - n_v$: чем больше эта разница, тем шире стоп-зона. Заметим, что внутри этих полос пропускание неполяризованного света полностью подавлено.

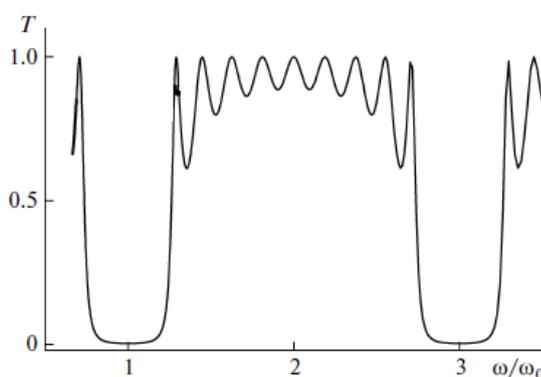


Рис. I.6 [21, 22] Спектр пропускания неполяризованного света для системы из 5 пар диэлектрических слоёв.

Для рассматриваемой здесь системы выполняется условие (I.9), $n_d d_d = n_v d_v = \lambda_1/4 = 0.15$ мкм, и первый ($m=1$) брэгговский минимум пропускания находится соответственно на длине волны $\lambda_1=0.6$ мкм.

Уникальными веществами, обладающими свойствами одномерных фотонных кристаллов, являются так называемые жидкие кристаллы, исследование которых активно ведётся в нашей лаборатории [21, 22, 23 и др.]. Особенно

интересны жидкие кристаллы в холестерической фазе, которые представляют собой периодические структуры с локальной анизотропией и специфическими оптическими свойствами. Вследствие своей спиральной структуры, холестерики характеризуются тензором диэлектрической анизотропии, вращающимся в пространстве. Таким образом, становится возможным брэгговское отражение от условных «холестерических плоскостей» и возникновение фотонной стоп-зоны. Зоны более высоких порядков в спиральных структурах запрещены. На рис. I.7 показан экспериментально полученный спектр пропускания жидкокристаллического слоя смеси MLC6601+21.7% ZLI-811 (шаг спирали $P_0=0.42$ мкм, $n_{||}\approx 1.55$, $n_{\perp}\approx 1.47$, толщина слоя $d=12$ мкм).

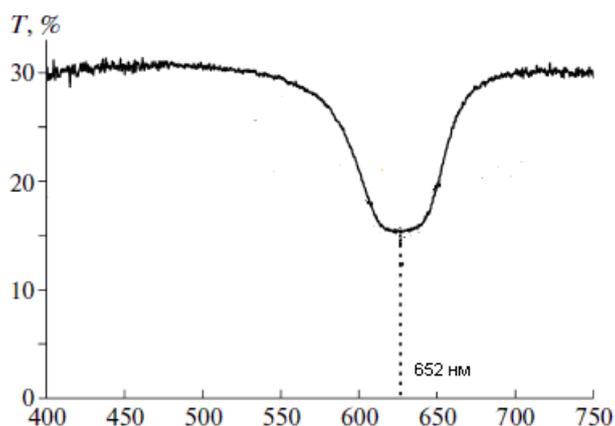


Рис. I.7 [22] Экспериментальный спектр пропускания слоя холестерического жидкого кристалла.

В спектре пропускания холестерика видна одна чёткая зона, соответствующая номеру $m=1$ и периоду $P/2$, где P - шаг спирали. Согласно четвертьволновому условию (I.9), минимум пропускания в холестерике должен наблюдаться на длине волны $\lambda_1 = P\langle n \rangle = 0.640$ мкм. Экспериментальное значение $\lambda_1 = 0.652$ мкм находится в хорошем соответствии с рассчитанным.

Важной особенностью фотонных свойств холестерика является круговая поляризация отражённого луча, а также принципиальное наличие только одной

стоп-зоны с $m=1$ при распространении света вдоль оси спирали. Это результат правил отбора, характерных именно для холестерика: рефлексy с $m=2,3\dots$ запрещены из-за специфического вида тензора его диэлектрической проницаемости [21].

Спектральные свойства сред с периодическим изменением показателя преломления вдоль одного направления исследованы достаточно хорошо в связи с использованием слоистых тонкоплёночных структур для изготовления зеркал и интерференционных фильтров. Анализ их свойств содержится, например, в работе [24].

С точки зрения оптики, особенно интересные свойства фотонных кристаллов наблюдаются на краях стоп-зоны. Например, здесь возникают условия для возбуждения низкопороговой генерации в лазерах с распределённой обратной связью [25, 26]. Низкий порог возбуждения лазерной генерации связан с аномально высокой плотностью фотонных состояний на краях зоны [27]. В [28] показано, что высокая плотность состояний и низкая групповая скорость света однозначно определяются глубокой положительной обратной связью, возникающей в результате многократного отражения света. Именно эти особенности, обусловленные аномальными оптическими свойствами на краях фотонной зоны, явились предпосылками для данной работы.

Глава II. Исследуемые материалы и их свойства

Для получения фотонной структуры были выбраны следующие материалы: сополимер винилиденфторида-трифторэтилена П(ВДФ/ТрФЭ) (составом 70/30 или 63/35) и азокраситель МЭЛ-63 ([4-(4'-нониламино)фенил]дiazенилбензойная кислота), обладающие следующими структурными формулами:



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 [29] показано, что при чередовании даже небольшого числа мультимолекулярных слоев за счёт различия их показателей преломления получают структуры, которые обладают свойствами одномерных фотонных кристаллов.

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 [30], а из азосоединения – плёнки, обладающие эффектом фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА) [10]. 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 (например, за счет пьезоэлектричества в сегнетоэлектрических мультислоях), так и оптическими поляризационными свойствами фотонной зоны (благодаря эффекту ФОА в мультислоях азокрасителя).

Надо особо отметить, что выбор данных веществ был сделан далеко не случайно и базируется на основе обширных предыдущих исследований. Рассмотрим подробнее некоторые их отдельные свойства.

II.1 Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в плёнках азокрасителя.

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. Хотя отдельная молекула анизотропна, в исходных плёнках, получаемых вакуумным напылением или методом ЛБ, макроскопическая оптическая анизотропия отсутствует. Плёнки являются поликристаллическими. Однако, замечательным свойством плёнок на основе соединения МЭЛ-63 является то, что в них наблюдается эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии.

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.

В плёнках ЛБ этот эффект впервые был обнаружен в 1986 г. [10]. Суть явления состоит в том, что при облучении плёнки в полосе поглощения наблюдается переориентация молекулярных осцилляторов поглощения в направлениях, перпендикулярных вектору поляризации световой волны. Исходная оптически изотропная плёнка после облучения становится дихроичной и двулучепреломляющей с оптической осью, ориентированной перпендикулярно направлению поляризации индуцирующего света.

На рис. II.1 показана упрощённая схема наведения оптической анизотропии [31]. Как правило, образец - это тонкая плёнка из органического материала на стеклянной или кварцевой подложке. В качестве источника облучения может использоваться лампа, спектр излучения которой ограничен фильтрами, чтобы соответствовать полосе поглощения плёнки. Интегральная интенсивность лампы в спектральной полосе поглощения материала обычно составляет $1 - 10 \text{ мВт/см}^2$. Излучение лампы, как правило, поляризуется, в результате наведённая оптическая ось (при наличии эффекта ФОА) оказывается ориентированной вдоль или перпендикулярно вектору поляризации света.

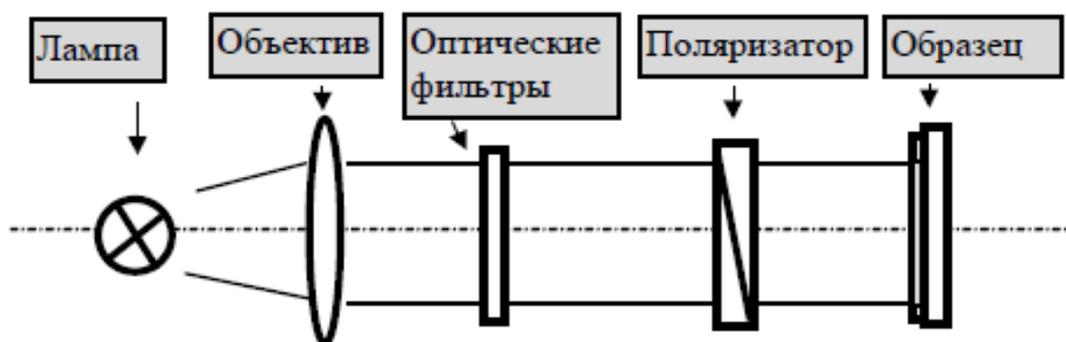


Рис. II.1 Упрощённая схема наведения оптической анизотропии.

По своему проявлению, явления ФОА можно разбить на два класса:

1) наведение ФОА в результате необратимых фотохимических превращений в среде (например, фотополимеризация);

2) Наведение ФОА в результате изменения ориентационной упорядоченности молекул.

Второй случай является наиболее интересным с физической точки зрения. Многосторонние исследования данного явления в плёнках ЛБ показали, что ориентационный механизм ФОА не может быть основан только на фотохимических реакциях *цис-транс* изомеризации, как считалось ранее (в особенности это относится к высокоупорядоченным системам типа пленок ЛБ, где *цис-транс* реакции в значительной степени подавлены) [32].

В случае молекул МЭЛ-63 эффект ФОА связан с увеличением вращательной подвижности молекул при их возбуждении в кристаллическом молекулярном поле, которое присуще отдельным микрокристаллитам, составляющим исходную плёнку [33, 34]. Увеличение подвижности при возбуждении обуславливается как склонностью молекул к изменению конформации (обратимая фотохимическая реакция транс-цис изомеризации), так и увеличением энергии взаимодействия с кристаллическим полем. После наведения макроскопическая анизотропия сохраняется неограниченное время, если не осуществлять процесс повторного наведения ("перезаписи").

Обнаружение ФОА в плёнках ЛБ и его особенности стимулировали поиск новых механизмов фотоиндуцированной переориентации молекул, которые уже не ограничивались качественным описанием явления. Так, например, была разработана "фрикционная" модель [31, 34], хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

Основным рассматриваемым объектом модели [31, 34] является ориентационно упорядоченный молекулярный пакет - домен. Этот домен состоит из линейных, палочкообразных молекул, обладающих большей поляризуемостью вдоль своей длинной оси. Ниже некоторой температуры, благодаря анизотропии взаимодействия, молекулы преимущественно ориентируются вдоль некоторого направления **L**, называемого директором домена. Такое поведение хорошо известно, например, в жидких кристаллах и

может быть описано в терминах среднего молекулярного поля [35]. Молекулярная плёнка ЛБ состоит из множества доменов, директоры которых по-разному ориентированы в плоскости плёнки. В рамках модели описывается фотопереориентация отдельного домена при его облучении поляризованным светом в спектральной полосе молекулярного поглощения.

В состоянии термодинамического равновесия функция распределения $f(\psi)$ молекул в среднем молекулярном поле будет иметь вид, как показано на рис. II.2 (кривая 1), и обладать максимумом, соответствующим некоторому произвольному углу ψ_0 по отношению к вектору поляризации света. Поглощение квантов света приводит к возбуждению молекул. Так как хромофоры молекул ведут себя подобно линейным осцилляторам, то распределение возбуждённых молекул в начальный момент времени соответствует произведению $f(\psi)\cos^2(\psi)$ (кривая 2).

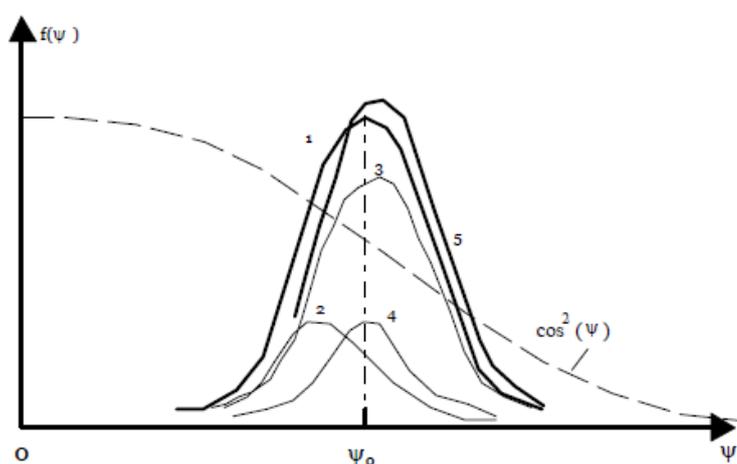


Рис. II.2 [31, 34] К объяснению фотопереориентации в молекулярном поле.

1- начальное распределение осцилляторов поглощения; 2 - распределение возбуждённых осцилляторов поглощения в момент включения индуцирующего излучения; 3 - распределение невозбуждённых осцилляторов поглощения в момент включения индуцирующего излучения (разность кривых 1 и 2); 4 - равновесное распределение возбуждённых осцилляторов; 5 - модифицированная функция распределения (сумма кривых 3 и 4).

Это приводит к асимметрии распределения молекул в основном состоянии, кривая 3. В начальный момент времени сумма кривых 2 и 3 – это кривая 1. Однако, будучи в молекулярном поле, возбуждённые молекулы стремятся перераспределиться (кривая 4), чтобы соответствовать термодинамически равновесному состоянию с максимумом, соответствующим углу ψ_0 , определяемым молекулярным полем большинства молекул в основном состоянии. Теперь сумма кривых 4 и 3 дает новую функцию распределения (кривая 5) с максимумом, сдвинутым в сторону больших углов. Таким образом, мы имеем вращение директора домена от вектора поляризации.

Нужно отметить, что в предложенной модели существуют два времени релаксации, отличных для возбуждённой и невозбуждённой систем. Это возможно, например, если молекулы в основном состоянии сильнее "привязаны" к подложке (испытывают большее трение) по сравнению с молекулами в возбуждённом состоянии. Важным моментом в понимании предложенной модели ФОА и дальнейших результатов является также представление о механизме сохранения общего момента импульса. Действительно, линейно поляризованный свет не несет момента вращения. Таким образом, вращение домена в определенном направлении требует адекватной реакции в противоположном. Эта реакция в конечном итоге исходит от подложки и возможна благодаря разным коэффициентам трения для возбуждённой и невозбуждённой систем. Количественное описание модели дано в [31].

В данной работе явление ФОА в молекулах азокрасителя проявляется внутри исследуемой фотонной гетероструктуры, и мы оцениваем возможность управления шириной фотонной зоны за счёт изменения оптической толщины мультислоёв азокрасителя вследствие наведения фотоиндуцированной оптической анизотропии (см. соотношение I.9).

II.2 Обратный пьезоэффект в плёнках сополимера.

Априори полимерная молекула П(ВДФ/ТрФЭ) выглядит непригодной для получения плёнок Ленгмюра – Блоджетт в силу отсутствия сильно выраженных амфифильных свойств. Тем не менее, попытка приготовления таких плёнок оказалась удачной. Так, в 1995 году в Институте Кристаллографии РАН были получены сверхтонкие ЛБ плёнки П(ВДФ/ТрФЭ) и доказано существование сегнетоэлектрических фазовых переходов на молекулярном уровне [1, 3, 4, 5]. Было показано, что полимерные тонкие ЛБ плёнки обладают всеми фундаментальными свойствами, характерными для сегнетоэлектриков, как то: пьезоэлектрический эффект, индуцированные полем токи переполяризации и температурное поведение диэлектрической проницаемости. Это дало сильный толчок к последующему изучению таких плёнок [36]. Также, в [31] были исследованы свойства гетероструктуры, состоящей из трёх слоёв азокрасителя, находящихся внутри ЛБ плёнки П(ВДФ/ТрФЭ).

Наибольший интерес для нас представляют электрооптические свойства фотонных гетероструктур на основе сегнетоэлектрических полимерных плёнок и азокрасителя, которые в плёнках из отдельных материалов лишь слабо проявляются в спектральном диапазоне прозрачности (500 – 800 нм), то есть, вне полосы поглощения азокрасителя. Именно в этой области планировалось создавать в гетероструктуре фотонную зону и исследовать возможность управления ею за счёт пьезосвойств мультислоёв сополимера и усиления электрооптических эффектов.

Основных причин, которые могут привести к электрооптическим эффектам в указанной спектральной области, две: во-первых, это изменение показателя преломления (эффект Поккельса и Керра), и, во-вторых, - изменение толщины плёнки, обусловленное обратным пьезоэлектрическим эффектом.

Рассмотрим образец, состоящий из тонкой плёнки сегнетоэлектрика, помещённой между двумя электродами. Пусть образец обращён верхним

электродом к фотоприемнику. Найдём интерференцию прямого пучка света с пучком, дважды отраженным от верхнего электрода и электрода на подложке соответственно. Вклад в поле монохроматической световой волны частотой ω от прямого пучка на выходе из верхнего электрода представим в виде:

$$E_1 = E_0 T e^{i\omega t} = E e^{i\omega t} \quad (\text{II.1})$$

где E_0 и E - амплитуды оптического поля перед и после верхнего электрода соответственно, а T - амплитудный коэффициент пропускания этого электрода.

Если амплитудный коэффициент отражения от верхнего электрода - R_1 , а от электрода на подложке - R_2 , то соответствующее оптическое поле дважды отражённого пучка на выходе имеет вид:

$$E_2 = E_0 R_1 R_2 T e^{i\omega t + i2dkn} \equiv R_1 R_2 E e^{i\omega t + i2dkn} \quad (\text{II.2}),$$

где d - расстояние между отражающими плоскостями электродов, n - показатель преломления плёнки, k - волновой вектор.

Суммируя компоненты E_1 и E_2 и умножая на соответствующую комплексно сопряжённую величину, получаем выражение для интенсивности света на выходе образца с учетом дважды отражённого пучка:

$$E^2 (1 + R_1 R_2 \cos(2knd) + (R_1 R_2)^2) \propto I = I_0 (1 + R_1 R_2 \cos(2knd) + (R_1 R_2)^2) \quad (\text{II.3})$$

Дифференцируя (II.3) получаем вклады в электрооптический отклик, соответствующие изменению коэффициента преломления и толщины плёнки:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{1}{I_0} \left(\frac{\partial I}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial I}{\partial d} \Delta d \right) \quad (\text{II.4})$$

Для нас особый интерес представляет обратный пьезоэлектрический эффект. Так же, как и эффект Поккельса, он присущ полярным системам. Его проявление заключается в том, что при наличии внешнего поля возникает пропорциональная полю деформация полярной среды. В нашем случае это приводит к изменению толщины плёнки сегнетоэлектрика.

Таким образом, если к образцу приложено низкочастотное переменное поле $E_{\Omega} = E_m \sin(\Omega t)$, то согласно (II.4), соответствующий вклад в электрооптический отклик будет определяться выражением:

$$\left(\frac{\Delta I}{I_0}(k, t) \right)_{\text{piezo}} = R_1 R_2 (2kdn) \sin(2kdn) \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \sin(\Omega t) \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\Delta d}{d} = DE_m,$$

где Δd – изменение толщины плёнки, обусловленное полем E_m , а D – пьезоэлектрический коэффициент.

Согласно данным [30, 37] значение эффективного пьезоэлектрического коэффициента в ЛБ плёнках сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) имеет значение ~ 30 пм/В.

Так, при электрических напряжениях в сотни вольт изменение толщины плёнки может уже составлять несколько нанометров. В случае фотонного кристалла с сегнетоэлектрическими свойствами, становится возможным за счёт вариации толщины сегнетоэлектрического мультислоя управлять спектральным положением краёв фотонной зоны в гетероструктуре с помощью электрического поля и получить более значимый электрооптический эффект.

Глава III. Компьютерное моделирование.

III.1 Теория и метод.

Чтобы изучить свойства фотонной гетероструктуры, основанной на чередовании мультислоёв двух органических материалов с различными показателями преломления, было проведено численное моделирование.

Задача об определении свойств оптической системы при известных оптических (диэлектрическая проницаемость) и геометрических (задающих форму объекта) параметрах является прямой задачей. Для решения задачи о прохождении света через слоистую (в общем случае анизотропную) среду в настоящее время применяются различные методы и алгоритмы: классические модели, рассмотренные в работах Борна и Вольфа [38], Аззама и Башара [39], классический метод матриц Джонса [39, 40], расширенный матричный метод Джонса [40], матричный метод Берремана [41]. Использование конкретного метода определяется условиями его применимости, при этом расширенный матричный 4x4 метод Джонса и матричный метод Берремана считаются универсальными. Для решения задачи о прохождении света сквозь многослойную структуру используются матричный (4x4) метод Берремана, основанный на уравнениях Максвелла. Соотношение Крамерса—Кронига, связывающее действительную и мнимую части диэлектрического тензора, позволяет устойчиво находить решение обратной задачи об определении индексов диэлектрической проницаемости в классе аналитических функций.

В качестве основных элементов математических моделей используются волновая теория света и уравнения Максвелла. Ключевыми входными параметрами световой волны являются ее поляризация, угол падения и частота, а основными оптическими параметрами материалов, используемыми как в прямой, так и в обратной задаче, служат спектрально зависимый комплексный тензор диэлектрической проницаемости ϵ и толщина материала d , которые

могут быть найдены экспериментально. Основными выходными оптическими свойствами в задаче моделирования являются спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения под разными углами падения. Эти же характеристики обычно выступают как входные параметры в обратной задаче. Кроме того, в качестве дополнительных выходных параметров (рассчитываемых на основе компонент электрического поля) в прямой задаче могут также служить векторы Стокса прошедшего и отраженного света, степень поляризации, фазовые задержки, контраст, эффективность, цветовые координаты в различных цветовых пространствах, цветопередача и многое другое.

Программный пакет, используемый в настоящей работе, был создан С. П. Палто; алгоритм, заложенный в основу данного программного обеспечения, изложен в работе [42]. Разработанный алгоритм даёт возможность получить решение уравнений Максвелла для распространения света внутри слоистых анизотропных сред, используя метод (4×4) матриц Берремана.

Основой алгоритма служит теорема Сильвестра [43], которая представляет функцию от матрицы в виде конечного ряда, а также метод Лягерра нахождения комплексного корня полинома произвольной степени. В отличие от численных методов, предложенных Берреманом, данный метод является точным.

Пусть плоская монохроматическая волна падает в плоскости xz на плоскопараллельную анизотропную пластину под произвольным углом α по отношению к нормали (см. рис. III.1). Оптические параметры пластины в общем случае считаются плавно зависящими от z , что позволило Берреману использовать дифференциальный формализм.

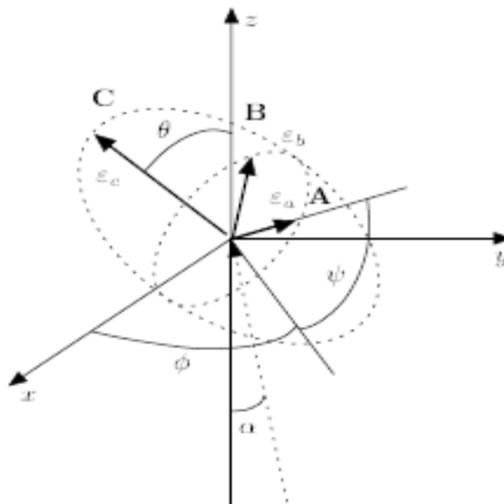


Рис. III.1 Схема ориентации главных осей A, B, C диэлектрического эллипсоида; $xу$ – плоскость поверхности оптической среды, xz – плоскость падения света, α – угол падения; θ, ϕ, ψ – углы Эйлера; $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$ – главные значения компонент диэлектрического тензора.

Согласно [41] для тангенциальных компонент электрического и магнитного полей световой волны имеет место следующее матричное соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial z} \chi = \frac{i\omega}{c} \Delta \chi, \quad (\text{III.1})$$

где

$$\chi = \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{pmatrix}, \quad \Delta = \begin{pmatrix} \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{13} & \Delta_{14} \\ \Delta_{21} & \Delta_{22} & \Delta_{23} & \Delta_{24} \\ \Delta_{31} & \Delta_{32} & \Delta_{33} & \Delta_{34} \\ \Delta_{41} & \Delta_{42} & \Delta_{43} & \Delta_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Здесь E_x, E_y, H_x, H_y – тангенциальные x - и y - компоненты соответственно электрического и магнитного полей. В общем случае компоненты матрицы Δ выражаются через компоненты диэлектрического и магнитного тензоров и тензора оптического вращения [42]. Во многих практически важных случаях магнитной анизотропией и оптической активностью можно пренебречь, тогда число ненулевых компонент матрицы Δ сокращается до 10:

$$\Delta_{11} = -\frac{ck_x(\varepsilon_{13} \cos \phi - \varepsilon_{23} \sin \phi)}{\omega \varepsilon_{33}}, \quad (\text{III.3})$$

$$\Delta_{12} = 1 - \frac{1}{\varepsilon_{33}} \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2, \quad (\text{III.4})$$

$$\Delta_{13} = -\frac{ck_x(\varepsilon_{13} \sin \phi + \varepsilon_{23} \cos \phi)}{\omega \varepsilon_{33}}, \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta_{21} = [\beta \cos 2\phi - \gamma \sin 2\phi] + \eta, \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta_{23} = \beta \sin 2\phi + \gamma \cos 2\phi, \quad (\text{III.7})$$

$$\Delta_{43} = -[\beta \cos 2\phi - \gamma \sin 2\phi] + \eta - \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2, \quad (\text{III.8})$$

$$\Delta_{34} = 1, \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta_{22} = \Delta_{11}, \quad (\text{III.10})$$

$$\Delta_{41} = \Delta_{23}, \quad (\text{III.11})$$

$$\Delta_{42} = \Delta_{13}, \quad (\text{III.12})$$

$$\Delta_{14} = \Delta_{24} = \Delta_{31} = \Delta_{32} = \Delta_{33} = \Delta_{44} = 0 \quad (\text{III.13})$$

Коэффициенты β , γ и η выражаются через компоненты тензора диэлектрической проницаемости:

$$\beta = \frac{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}{2} - \frac{\varepsilon_{13}^2 - \varepsilon_{23}^2}{2\varepsilon_{33}}, \quad \gamma = \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{33}}, \quad \eta = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \frac{\varepsilon_{13}^2 + \varepsilon_{23}^2}{2\varepsilon_{33}}, \quad (\text{III.14})$$

где

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_a \cos^2 \psi + \varepsilon_b \sin^2 \psi, \quad (\text{III.15})$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \sin \psi \cos \psi \cos \theta, \quad (\text{III.16})$$

$$\varepsilon_{13} = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \sin \psi \cos \psi \sin \theta, \quad (\text{III.17})$$

$$\varepsilon_{22} = (\varepsilon_a \sin^2 \psi + \varepsilon_b \cos^2 \psi) \cos^2 \theta + \varepsilon_c \sin^2 \theta, \quad (\text{III.18})$$

$$\varepsilon_{23} = (\varepsilon_a \sin^2 \psi + \varepsilon_b \cos^2 \psi - \varepsilon_c) \sin \theta \cos \theta, \quad (\text{III.19})$$

$$\varepsilon_{33} = (\varepsilon_a \sin^2 \psi + \varepsilon_b \cos^2 \psi) \sin^2 \theta + \varepsilon_c \cos^2 \theta. \quad (\text{III.20})$$

В (III.3 – III.20) k_x – x - компонента волнового вектора падающей волны, ω – круговая частота световой волны, θ, φ, ψ – углы Эйлера; $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$ – главные значения компонент диэлектрического тензора. Значения компонент диэлектрической проницаемости предполагаются комплексными. Таким образом, учитывается поглощение и его анизотропия.

В том случае, когда параметры оптической пластины толщиной h не зависят от z , интегрирование уравнения (III.1) даёт

$$\chi(h) = \exp(i\omega h \Delta / c) \chi(0) \equiv P(h) \chi(0), \quad (\text{III.21})$$

где $P(h)$ соответствует матрице Берремана для однородной среды.

Таким образом, в случае однородной оптической среды нахождение матрицы Берремана сводится к вычислению экспоненты от матрицы Δ . В общем случае, когда оптические параметры среды зависят от z , среду разбивают на n слоёв, в пределах которых оптические параметры рассматриваются постоянными, и интегрирование (III.1) сводится к перемножению соответствующих матриц для индивидуальных слоёв:

$$\chi(h) = \prod_{i=1}^n P(h_i) \chi(0). \quad (\text{III.22})$$

Соотношение (III.22) справедливо и для случая сложной оптической системы, состоящей из дискретных оптических элементов (поляриды, фазовые пластины и т. д.) Физические основы полноты выражения (III.22) заключаются в непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного полей. Поэтому даже в случае слоистой системы разнородных оптических сред не требуется дополнительные граничные условия. В самом общем случае задача численного интегрирования сводится к нахождению функции (экспоненты) от матрицы Δ .

Точный алгоритм вычисления, используемый в данной работе, основывается на теореме Сильвестра [43], которая в случае различных собственных значений даёт исчерпывающее выражение для функции от матрицы A размером $(n \times n)$:

$$f(A) = \sum_{k=1}^n f(\lambda_k) \frac{\prod_{i \neq k} (A - \lambda_i I)}{\prod_{i \neq k} (\lambda_k - \lambda_i)} \quad , \quad (\text{III.24})$$

где λ_k – собственные значения матрицы A .

В нашем случае (III.24) даёт нам четыре слагаемых:

$$P(h) = \exp(i\omega ch\Delta / c) \equiv \sum_{k=1}^4 \left(\exp(i\omega h\lambda_k / c) \frac{\prod_{i \neq k} (\Delta - \lambda_i I)}{\prod_{i \neq k} (\lambda_k - \lambda_i)} \right) \quad (\text{III.25})$$

Наличие выражения (III.25) сводит решение задачи к поиску эффективного метода определения собственных значений матрицы Δ . В случае одноосной оптической среды ($\varepsilon_a = \varepsilon_b$) для собственных значений найдены соответствующие аналитические выражения [44-46]:

$$\lambda_{1,2} = \pm \left(\varepsilon_a - \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2 \right)^{1/2} \quad , \quad (\text{III.26})$$

$$\lambda_{3,4} = -\frac{1}{\varepsilon_{33}} \left\{ \varepsilon \cos \theta \sin \phi \frac{ck_x}{\omega} \pm \left[\varepsilon_a \left(\varepsilon_c \varepsilon_{33} - (\varepsilon_c - \varepsilon \sin \theta \cos^2 \phi) \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2 \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{III.27})$$

где $\varepsilon = (\varepsilon_c - \varepsilon_a) \sin \theta$, а ε_{33} определяется (III.20) с учётом одноосности $\varepsilon_a = \varepsilon_b$.

В общем случае собственные значения являются корнями полинома четвёртой степени

$$\det(\Delta - \lambda I) = 0 \quad (\text{III.28})$$

или, соответственно, эквивалентного уравнения в векторном представлении:

$$\Lambda A = 0, \quad (\text{III.29})$$

где

$$\Lambda = (1 \quad \lambda \quad \lambda^2 \quad \lambda^3 \quad \lambda^4), \quad A = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.30})$$

$a_0 - a_4$ - комплексные коэффициенты полиномов. Если элементы матрицы Δ определяются соотношениями (III.3 – III.13), то значения коэффициентов полинома могут быть определены из следующих выражений:

$$a_0 = 2\Delta_{11}\Delta_{13}\Delta_{23}\Delta_{34} + \Delta_{21}\Delta_{12}\Delta_{34}\Delta_{43} - \Delta_{11}^2\Delta_{34}\Delta_{43} - \Delta_{13}^2\Delta_{21}\Delta_{34} - \Delta_{23}^2\Delta_{12}\Delta_{34} \quad (\text{III.31})$$

$$a_1 = 2(\Delta_{11}\Delta_{34}\Delta_{43} - \Delta_{13}\Delta_{23}\Delta_{34}), \quad (\text{III.32})$$

$$a_2 = \Delta_{11}^2 - \Delta_{34}\Delta_{43} - \Delta_{21}\Delta_{12}, \quad (\text{III.33})$$

$$a_3 = -2\Delta_{11}, \quad (\text{III.34})$$

$$a_4 = 1. \quad (\text{III.35})$$

Вторым важным моментом алгоритма является применение метода Лягерра [47, 48]. Мощность этого метода заключается в том, что при любом нулевом приближении для корня комплексного полинома произвольной степени метод обеспечивает быструю сходимость к одному из корней. Очевидно, это свойство можно использовать для нахождения всех собственных

значений в нашей задаче, если дополнить метод Лягерра процедурой исключения уже найденных корней.

Введём оператор \mathbf{L} (назовём его оператором Лягерра)[42], такой, что

$$\lambda_l = \mathbf{L}(\mathbf{A}), \quad (\text{III.36})$$

то есть, будучи применённым к вектору \mathbf{A} (компоненты \mathbf{A} – коэффициенты полинома, см. III.29), он возвращает значение одного из корней полинома, которое соответствует одному из собственных значений матрицы Δ .

Имея один из корней, его легко исключить, перейдя к полиному более низкого порядка. Процедуру исключения и нахождения всех собственных значений можно представить в виде последовательности преобразований:

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} b_0 = a_1 + b_1 \lambda_1 \\ b_1 = a_2 + b_2 \lambda_1 \\ b_2 = a_3 + b_3 \lambda_1 \\ b_3 = a_4 \\ \lambda_1 = L(A) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} c_0 = b_1 + c_1 \lambda_2 \\ c_1 = b_2 + c_2 \lambda_2 \\ c_2 = b_3 \\ \lambda_2 = L(B) \\ \lambda_1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} d_0 = c_1 + d_1 \lambda_3 \\ d_1 = c_2 \\ \lambda_3 = L(C) \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} c_2 \\ \lambda_4 = -d_0 / d_1 \\ \lambda_3 \\ \lambda_2 \\ \lambda_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.37})$$

где

$$B = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.38})$$

Таким образом, применив оператор Лягерра три раза в соответствии с процедурой (III.37) слева направо, получаем все собственные значения матрицы Δ . Подставляя их в выражение (III.25), получаем матрицу Берремана. Процедура (III.37) помимо оператора Лягерра включает лишь операции сложения и умножения, что в совокупности с быстрой сходимостью метода

Лягерра обеспечивает высокую эффективность метода для нахождения собственных значений в случае одноосной среды.

Надо отметить, что формула (III.25) требует различных собственных значений. В ряде случаев симметрия среды (например, оптически изотропная среда) или геометрия (строго нормальное падение) обуславливает вырождение собственных значений. В этом случае в (III.25) возникает неопределённость типа $0/0$. Один из вариантов её разрешения заключается в искусственном введении относительной погрешности в собственные значения на уровне одинарной точности расчётов, которая заведомо не может сказаться на результате вычислений. Для этого расчёты следует выполнять с двойной точностью, а выходной результат закруглять, представляя его с одинарной точностью. Точный, но несколько менее эффективный (с точки зрения производительности вычислений) подход, при возникновении ситуации равенства отдельных собственных значений, заключается в использовании правила Лопитала.

Используя данный алгоритм, в [42] были получены выражения для определения поля в отражённой и прошедшей волнах. Как и в [41], предполагалось, что анизотропная пластина или оптическая система из дискретных элементов, пропускание и отражение для которой нам требуется найти, заключена между двумя непоглощающими изотропными средами с коэффициентами преломления соответственно n_1 и n_2 . Световая волна падает со стороны среды с коэффициентом n_1 под углом α_1 по отношению к нормали поверхности пластины и выходит во вторую среду под углом α_2 . Поле на входе системы определяется суперпозицией падающей и отражённой волн, в то время как на выходе имеется только прошедшая волна:

$$\chi_T = P(h)(\chi_I + \chi_R). \quad (\text{III.39})$$

Здесь $\mathbf{P}(h)$ – матрица Берремана, которая в случае неоднородной среды или системы оптических элементов определяется произведением (III.22), χ_I, χ_T, χ_R – векторы, соответственно, падающей, прошедшей и отражённой волн.

В изотропной среде имеет место однозначная связь между компонентами электрического и магнитного полей, поэтому

$$\chi_I = \begin{pmatrix} E_x \\ r_x E_x \\ E_y \\ r_y E_y \end{pmatrix}, \quad \chi_R = \begin{pmatrix} R_x \\ -r_x R_x \\ R_y \\ -r_y R_y \end{pmatrix}, \quad \chi_T = \begin{pmatrix} T_x \\ r_x^* T_x \\ T_y \\ r_y^* T_y \end{pmatrix}, \quad (\text{III.40})$$

где

$$\begin{aligned} r_x &= \frac{n_1}{\cos \alpha_1}, & r_y &= n_1 \cos \alpha_1, \\ r_x^* &= \frac{n_2}{\cos \alpha_2}, & r_y^* &= n_2 \cos \alpha_2, \\ \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1} &= \frac{n_1}{n_2}. \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

Умножая слева обе части (III.39) на матрицу, обратную матрице Берремана, $\mathbf{F} = \mathbf{P}^{-1}$, получаем систему линейных уравнений, которую можно разрешить относительно неизвестных компонент поля R_x, R_y, T_x, T_y :

$$T_y = \frac{2(r_y E_y - ac E_x)}{bc + d}, \quad (\text{III.42})$$

$$T_x = 2a E_x + b T_y, \quad (\text{III.43})$$

$$R_x = (F_{11} + F_{12} r_x^*) T_x + (F_{13} + F_{14} r_y^*) T_y - E_x, \quad (\text{III.44})$$

$$R_y = (F_{31} + F_{32} r_x^*) T_x + (F_{33} + F_{34} r_y^*) T_y - E_y, \quad (\text{III.45})$$

где

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{r_x}{(F_{11} + F_{12}r_x^*)r_x + F_{22}r_x^* + F_{21}}, \\
 b &= \frac{(F_{13} + F_{14}r_y^*)r_x + F_{24}r_y^* + F_{23}}{(F_{11} + F_{12}r_x^*)r_x + F_{22}r_x^* + F_{21}}, \\
 c &= (F_{31} + F_{32}r_x^*)r_y + F_{42}r_x^2 + F_{41}, \\
 d &= (F_{33} + F_{34}r_y^*)r_y + F_{44}r_y^* + F_{43},
 \end{aligned} \tag{III.46}$$

F_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4$) - компоненты матрицы \mathbf{F} .

Коэффициенты пропускания T и отражения R вычисляются как отношение потоков энергии в прошедшей и отражённой волнах к потоку в падающей волне соответственно. На практике распространённым является простейший случай, когда в качестве первой и второй сред выступает воздух ($n_1 = n_2 \approx 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$), тогда

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{|T_x / \cos \alpha|^2 + |T_y|^2}{|E_x / \cos \alpha|^2 + |E_y|^2}, \\
 R &= \frac{|R_x / \cos \alpha|^2 + |R_y|^2}{|E_x / \cos \alpha|^2 + |E_y|^2}.
 \end{aligned} \tag{III.47}$$

На всякий случай отметим, что возведение в квадрат модуля должно в данном случае выполняться в соответствии с правилами для комплексных чисел.

Анализ состояний поляризации света был выполнен в результате вычисления компонент вектора Стокса и представления этих состояний на сфере Пуанкаре. Представляя компоненты электрического поля световой волны в виде:

$$\begin{aligned} E_x &= A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ E_y &= A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y) \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

компоненты вектора Стокса определяются следующим образом:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x^2 + A_y^2 \\ A_x^2 - A_y^2 \\ 2A_x A_y \cos \delta \\ 2A_x A_y \sin \delta \end{pmatrix} \quad (\text{III.49})$$

где $\delta = \delta_y - \delta_x$.

В случае поляризованного света

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (\text{III.50})$$

и любое состояние поляризации представляется точкой на сфере (называемой сферой Пуанкаре) с радиусом S_0 , который равен интенсивности поляризованного света. На практике удобно пользоваться параметрами Стокса нормированными на интенсивность, тогда сфера имеет единичный радиус. Любая из точек на экваторе сферы соответствует линейно-поляризованному состоянию. Точки вне экватора - это состояния с эллиптической поляризацией, которая переходит в круговую на полюсах сферы.

III.2 Результаты численного моделирования оптических и оптоэлектрических свойств фотонных гетероструктур.

Для получения необходимых данных о материальных свойствах компонент наших гетероструктур, используемых в процессе численного моделирования, были изготовлены отдельно плёнки каждого вещества методом Ленгмюра-Блоджетт (см. Главу IV). Также, в плёнке азокрасителя (состоящей

из 16 монослоёв) поляризованным светом от ксеноновой лампы ДКСШ-100 с интегральной интенсивностью ~ 4 мВт/см² в области поглощения МЭЛ-63 была наведена анизотропия. На рис. III.2а показаны поляризационные спектры плёнки ЛБ после различных доз облучения, а также схематические изображения распределения локальных оптических осей отдельных кристаллитов.

Хорошо видно, как по мере увеличения дозы оптическая плотность D уменьшается в направлении вектора поляризации индуцирующего света (кривые 2*, 3*) и увеличивается в перпендикулярном направлении (кривые 2, 3). Таким образом, в исходной макроскопически изотропной плёнке наводится огромный оптический дихроизм и макроскопическая оптическая ось. Естественно, такие плёнки являются двулучепреломляющими, что легко наблюдать вне полосы поглощения.

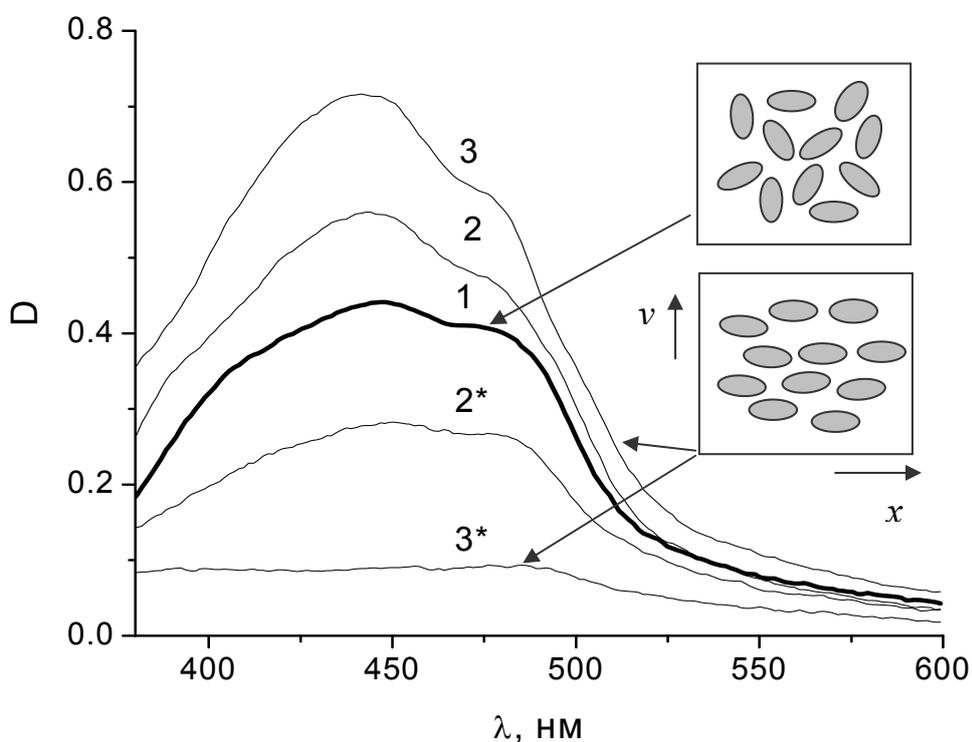


Рис. III.2а Поляризационные спектры оптической плотности, измеренные до (1) и после (2, 2*; 3, 3*) наведения оптической анизотропии в плёнке ЛБ из 16 слоев МЭЛ-63. Вектор поляризации индуцирующего света был ориентирован в плоскости подложки вдоль оси y , а падение светового пучка было вдоль нормали к плёнке. Кривые 2,3 измерены для x -поляризации, а 2*,3* - для y -поляризации и соответствуют времени облучения 20 и 100 минут соответственно.

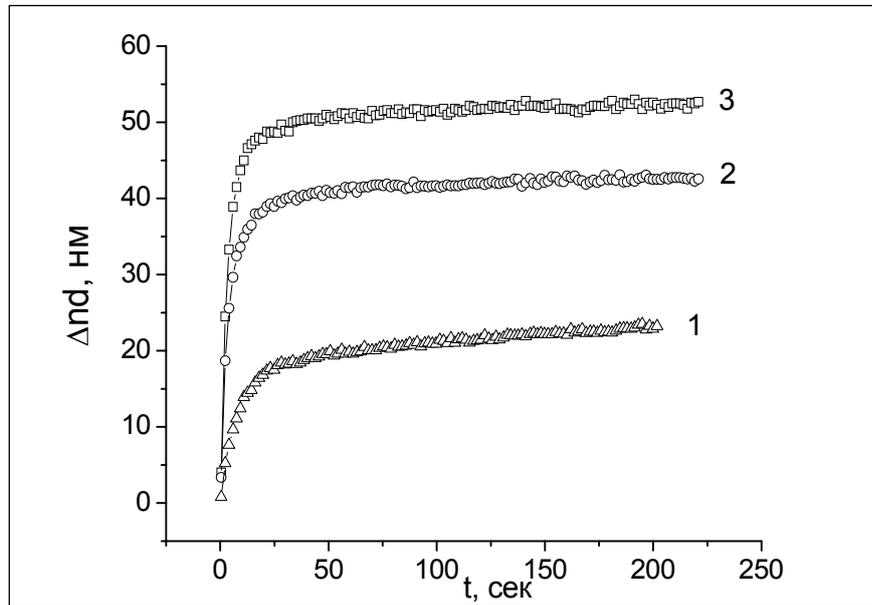


Рис. III.26. Кинетики наведения оптической задержки на длине волны $\lambda=632.8$ нм при облучении плёнки МЭЛ-63 излучением от Ar^+ лазера ($\lambda=488$ нм) с разной интенсивностью: 1 - 15 мВт/см²; 2 - 125 мВт/см²; 3 - 250 мВт/см². Плёнка МЭЛ-63 состояла из 40 слоёв ($d \cong 270$ нм).

На рис. III.26 показаны процессы наведения оптической задержки между двумя ортогональными модами (поляризованными соответственно вдоль и перпендикулярно наводимой оптической оси в плоскости плёнки) на длине волны 633 нм He-Ne лазера. В данном случае для наведения анизотропии использовался аргоновый лазер с генерацией на длине волны $\lambda=488$ нм. Наведённая оптическая задержка для плёнки толщиной ~ 270 нм может достигать 55 нм, что соответствует двулучепреломлению $\Delta n = n_{||} - n_{\perp} \cong 0.2$.

Используя эти экспериментальные данные, а также метод [49], основанный на принципе Краммерса-Кронига, нами получены спектральные зависимости для принципиальных коэффициентов поглощения $k_{||, \perp}(\lambda)$ и преломления $n_{||, \perp}(\lambda)$, рис. III.3.

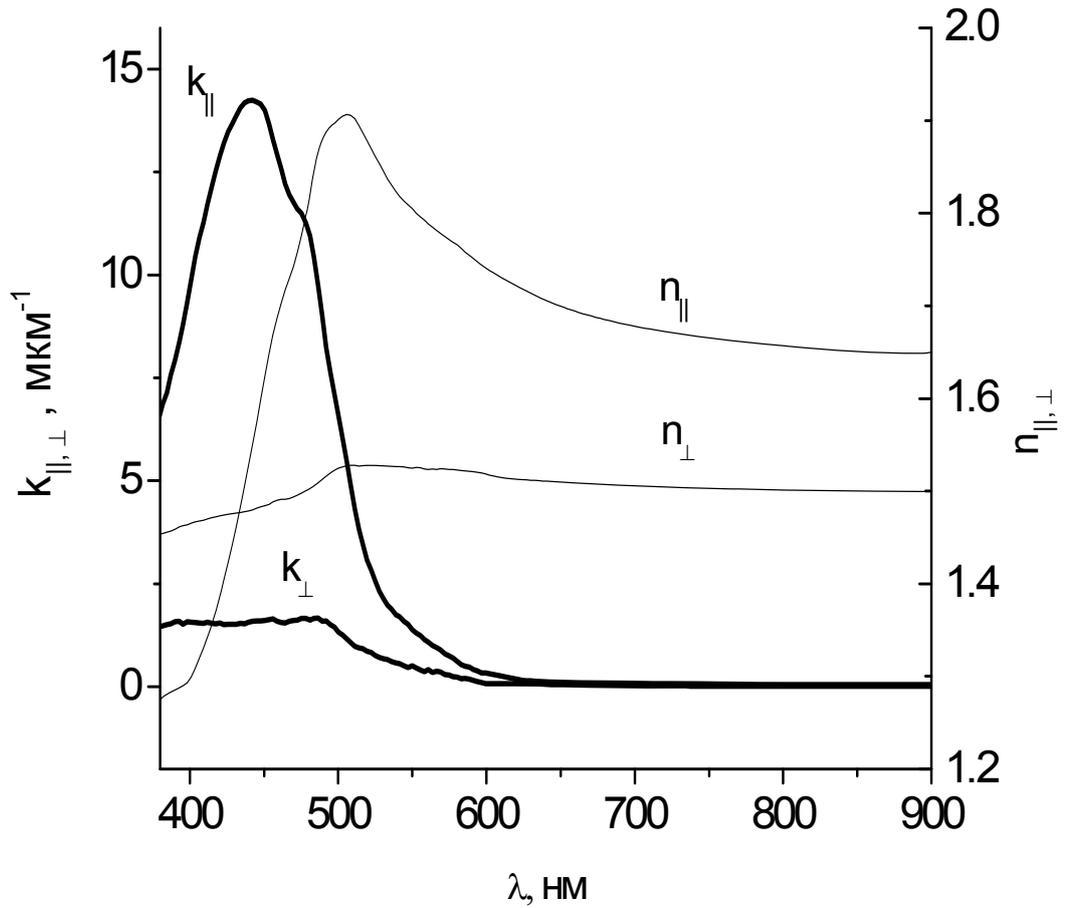


Рис. III.3 Спектральные зависимости главных значений показателей поглощения (k_{\parallel} , k_{\perp}) и преломления (n_{\parallel} , n_{\perp}) в плёнке МЭЛ-63 после наведения максимальной оптической анизотропии.

Эти зависимости лежат в основе вычисления главных значений комплексного тензора диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\parallel, \perp}(\lambda) = \left(n_{\parallel, \perp}(\lambda) - k_{\parallel, \perp}(\lambda) \frac{\lambda}{4\pi} i \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

которые мы далее используем для численного решения оптической задачи в случае фотонных гетероструктур.

Плёнки П(ВДФ/ТрФЭ) оптически прозрачны во всем видимом и ближнем ИК диапазоне. Будучи приготовленными методом ЛБ, они являются оптически изотропными с индексом преломления $n_s \cong 1.43$. Отсутствие поглощения в ближней УФ области спектра обуславливает малую спектральную дисперсию

показателя преломления в видимой и ИК области спектра. Таким образом, в моделировании мы используем единственное упомянутое значение показателя преломления.

Объектом нашего моделирования является гетероструктура из 20 пар слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) - МЭЛ63. При этом предполагается, что в слоях МЭЛ-63 индуцирована оптическая анизотропия, так что принципиальные значения показателей поглощения и преломления соответствуют данным на рис. 12. Толщина слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) составляет 135 нм, а толщина МЭЛ63 - 122 нм. Эти значения соответствуют толщинам в реальной, полученной нами экспериментально гетероструктуре, где наблюдалось возникновение фотонной зоны в области 700 - 850 нм [см. Главу IV].

На рис. III.4а 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 и осью x лабораторной системы координат), 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 (см. спектр R_{\parallel} на рис. III.4б). В случае T_{\perp} зона существенно более узкая, а отражение в максимуме (см. спектр R_{\perp} на рис. III.4б) не превышает 60%.

Таким образом, в области фотонной зоны наша гетероструктура является отражающим линейным поляризатором света. Это связано с сильной анизотропией слоёв МЭЛ-63 - такой, что разность показателей преломления n_{\parallel} - $n_s \cong 0.3$ существенно превышает значение n_{\perp} - $n_s \cong 0.1$.

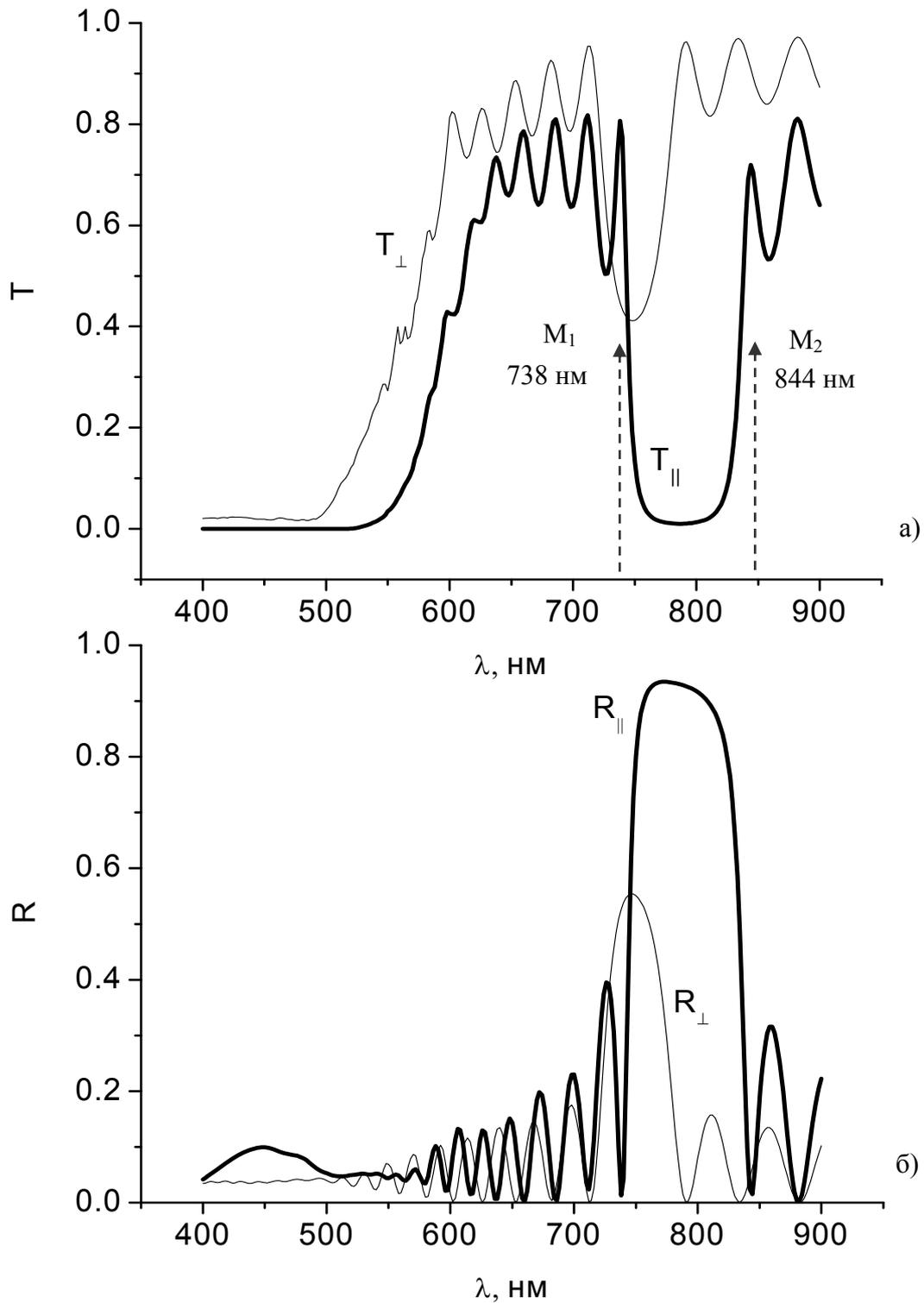


Рис. III.4 Вычисленные поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ (а) и отражения $R(\lambda)$ (б) для фотонной гетероструктуры, состоящей из 20 пар мультимолекулярных слоёв П(ВДФ/ТрФЭ)-МЭЛ-63 для поляризации параллельно ($T_{\parallel}, R_{\parallel}$) и перпендикулярно (T_{\perp}, R_{\perp}) наведённой оптической оси.

Отдельный интерес представляют спектральные точки M_1 ($\lambda=738$ нм) и M_2 ($\lambda=844$ нм), расположенные на краях стоп-зоны, для фотонов, поляризованных вдоль наведённой оптической оси. В этих точках имеет место максимальное пропускание и достигается максимальная плотность фотонных состояний [50]. Поэтому возникает вопрос о степени изменения состояний поляризации света вблизи этих точек в сравнении с остальным спектральным диапазоном.

На рис. III.5 на сфере Пуанкаре показаны состояния поляризации света, прошедшего через фотонную гетероструктуру, в диапазоне 650 - 900 нм, с шагом 2 нм. Спектральные области (730 – 746) нм и (830 – 846) соответствуют коротковолновому и длинноволновому краям фотонной зоны. Состояния определены при условии, что падающий пучок линейно поляризован под углом $+45^\circ$ по отношению к индуцированной оптической оси.

Легко видеть, что вблизи точек M_1 и M_2 расстояние между точками на сфере существенно увеличенное. Так, вблизи точки M_1 (в диапазоне 736 - 744 нм) на интервале менее 10 нм параметр Стокса S_3 изменяется на очень существенную величину ~ 0.5 . В то же время аналогичное изменение внутри фотонной зоны или вдали от неё возможно лишь на заметно большем интервале длин волн.

Таким образом, на краях фотонной зоны, вблизи точек с максимальной плотностью фотонных состояний, дисперсия состояний поляризации намного сильнее, чем на других участках спектра. Это является важной предпосылкой для наблюдения усиленного электрооптического эффекта именно на краях фотонной зоны в спектральной окрестности точек M_1 и M_2 .

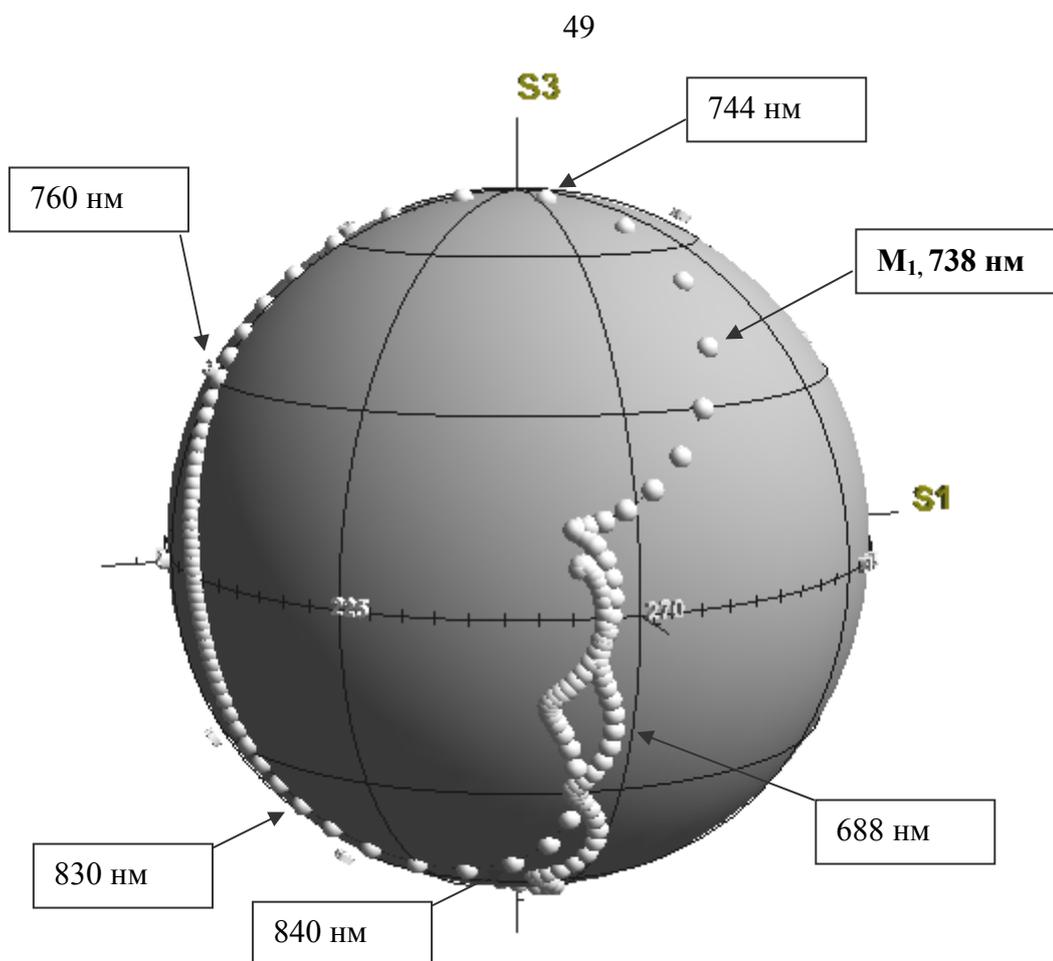


Рис. III.5 Состояния поляризации света на сфере Пуанкаре в зависимости от длины волны (спектральное расстояние между точками 2 нм).

На рис. III.6 показаны спектры пропускания гетероструктуры 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 также 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 (см. I.2.2). Спектр T вычислен для выключенного поля.

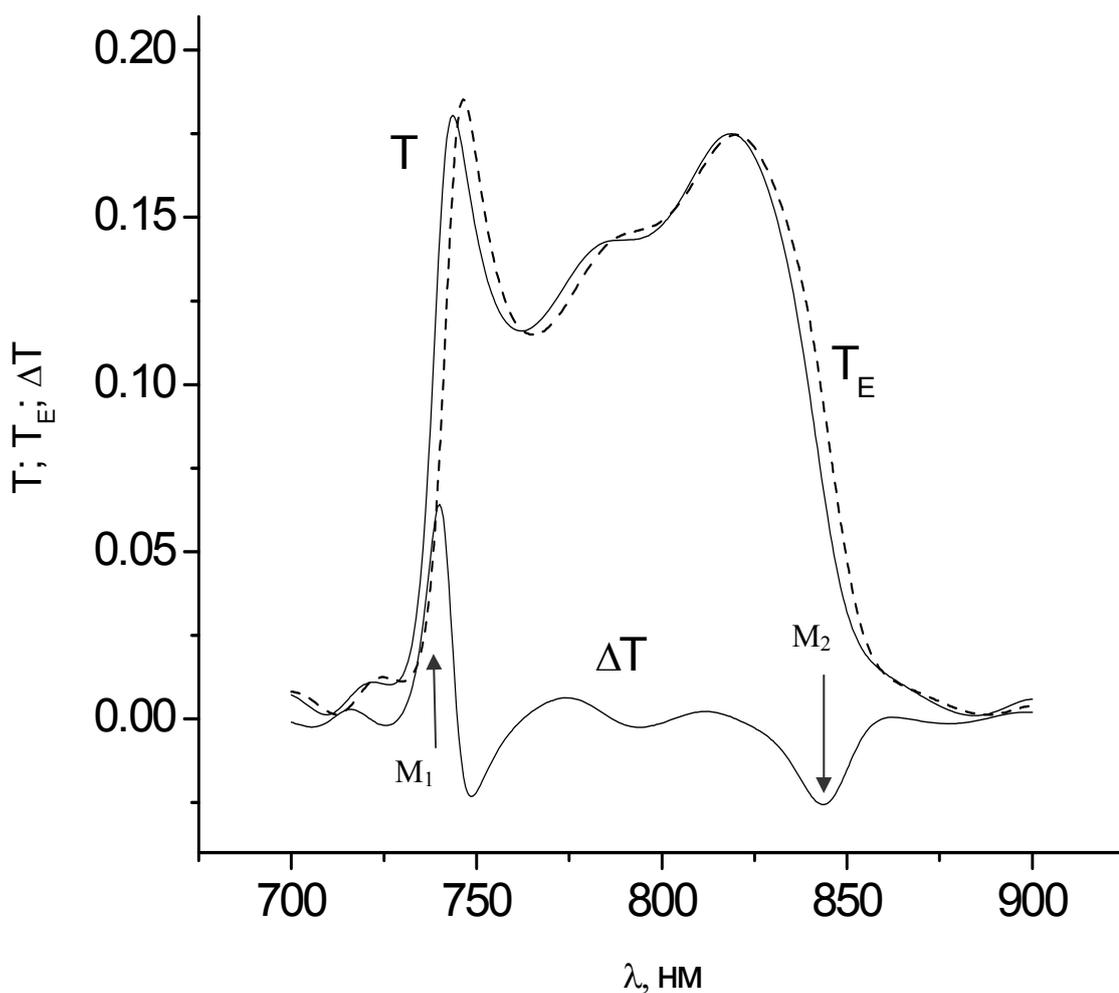


Рис. III.6 Спектры пропускания для фотонной гетероструктуры вместе с анализатором (поляризатор на выходе с осью пропускания под углом $+45^\circ$ по отношению к оси x) для линейно-поляризованного (под углом $+45^\circ$ к оси x) света на входе при выключенном (T) и включенном (T_E) электрическом поле $E=120 \text{ В/мкм}$, а также спектр электрооптического эффекта $\Delta T(\lambda)=T(\lambda)-T_E(\lambda)$.

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 (как правило, электрооптические эффекты регистрируются уже на уровне 0.0001% пропускания).

Таким образом, было выполнено численное моделирование оптических и электрооптических свойств фотонной структуры нового типа. Наряду со свойствами оптически анизотропных фотонных кристаллов эта структура сочетает в себе и свойства сегнетоэлектриков. По результатам моделирования можно предсказать 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 заключение отметим, что в данной Главе изложена лишь часть результатов численного моделирования, которые относятся к главной задаче данной работы. Из изложенного ниже будет видно, что мы использовали численное моделирование гораздо шире. В частности, численные расчёты оказывались чрезвычайно полезными и при решении чисто технологических задач, связанных с приготовлением экспериментальных образцов.

Глава IV. Экспериментальные образцы.

Получение тонких органических плёнок на поверхности твёрдых подложек является довольно сложной экспериментальной задачей. В нашем случае ситуация усугубляется ещё и тем, что для создания гетероструктуры, обладающей фотонными свойствами, необходимо, чтобы все составляющие её мультислои обоих веществ обладали одинаковой оптической толщиной (см. соотношение I.9). Для экспериментального решения данной задачи были выбраны два метода: Метод Ленгмюра-Блоджетт и метод вакуумного напыления.

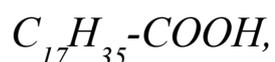
IV.1 Метод Ленгмюра-Блоджетт.

Основы современных представлений о мономолекулярных плёнках были заложены в работах А. Покельс и Рэля ещё в конце XIX – начале XX веков. Исследуя явления, происходящие на водной поверхности при загрязнении её маслом, Покельс установила, что значение поверхностного натяжения воды зависит от площади водной поверхности и объема наносимого на поверхность воды масла. Рэлей, объясняя экспериментальные результаты, полученные Покельс, предположил, что при нанесении на водную поверхность достаточно малого объёма масла оно самопроизвольно растекается мономолекулярным слоем, а при уменьшении площади поверхности воды до критической молекулы масла образуют, касаясь друг друга, плотно упакованную структуру, что приводит к уменьшению значения поверхностного натяжения воды. Существенный вклад в изучение мономолекулярных пленок внёс Ирвинг Ленгмюр [51]. Ленгмюр был первым, кто занялся систематическим изучением монослоёв на поверхности жидкости. Он дал объяснение результатов экспериментов по снижению поверхностного натяжения водных растворов в

присутствии поверхностно-активных веществ, в 1917г. разработал конструкцию прибора для прямого измерения внутреннего давления в монослое (весеы Ленгмюра) и предложил новый экспериментальный метод для изучения мономолекулярных слоёв. Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества, представляющие собой полярные молекулы органических веществ содержащих гидрофильную часть – “голову” и гидрофобную часть – “хвост”, способны, растекаясь по водной поверхности мономолекулярным слоем, снижать её поверхностное натяжение. Изучая зависимость поверхностного давления от площади монослоя, Ленгмюр обнаружил существование различных фазовых состояний монослоя. Поэтому мономолекулярные плёнки нерастворимых амфифильных веществ на поверхности жидкости получили название в его честь – плёнки Ленгмюра.

В начале 30-х годов его ассистентка Катарина Блоджетт осуществила перенос мономолекулярных плёнок нерастворимых жирных кислот на поверхность твёрдой подложки, получив, таким образом, мультислойные плёнки. Подход Блоджетт, основанный на методике Ленгмюра, получил название технологии Ленгмюра-Блоджетт, а полученные таким способом плёнки стали называть "плёнками Ленгмюра-Блоджетт".

Ленгмюр также показал, что не все молекулы способны образовывать мономолекулярный слой. Предпочтительными являются амфифильные молекулы, в которых сочетаются гидрофильные и гидрофобные свойства. Классическим примером является молекула стеариновой кислоты:



состоящая из длинного гидрофобного “хвоста” и гидрофильной полярной группы COOH (рис. IV.1). Видно, что углеродосодержащая группа COOH притягивается молекулами воды, а алифатическая цепь, наоборот, отталкивается. Таким образом образуется монослой на поверхности воды.

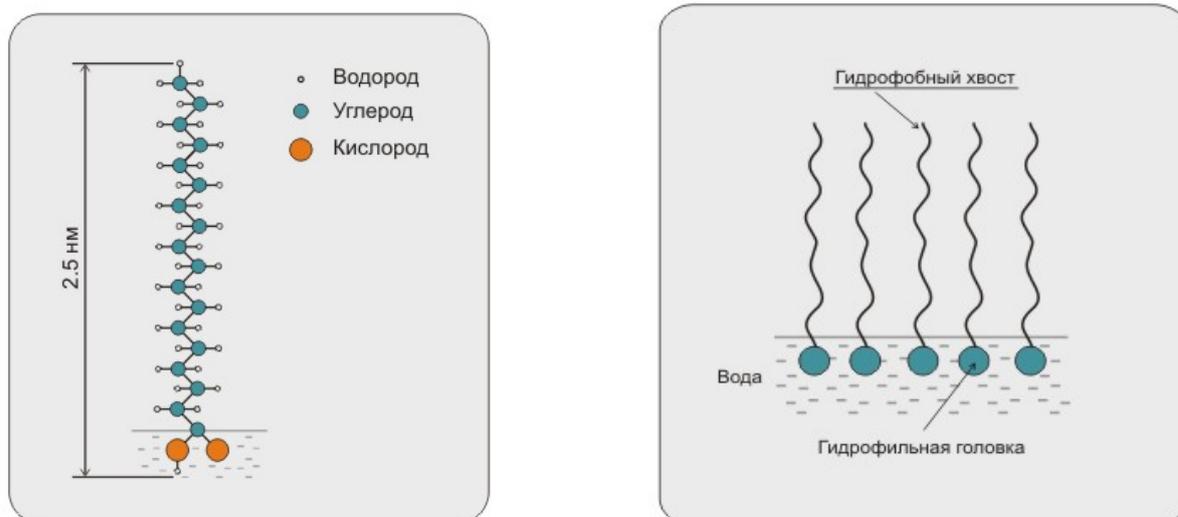


Рис. IV.1 Модели амфифильной молекулы стеариновой кислоты и монослоя из неё на поверхности воды.

Остановимся на фундаментальных аспектах, необходимых для понимания основных принципов формирования монослоя на поверхности воды и последующего переноса его на подложку. В качестве гипотетического объекта будем подразумевать молекулы стеариновой кислоты. Рассмотрим основные этапы нанесения.

Первый этап состоит во введении молекул на поверхность воды. На практике это делается следующим образом. Приготавливается слабо концентрированный (типичная весовая концентрация 0.01%) раствор вещества, желательно в легколетучем растворителе (как правило, в хлороформе). Затем, незначительное количество раствора (~0.3 микролитра в расчете на один квадратный сантиметр поверхности воды) с помощью пипетки вводится на поверхность специально очищенной воды. В этом случае, после испарения растворителя на поверхности остаются молекулы вещества. При упомянутых условиях, количество молекул таково, что среднее расстояние между отдельными молекулами значительно превышает их характерные размеры.

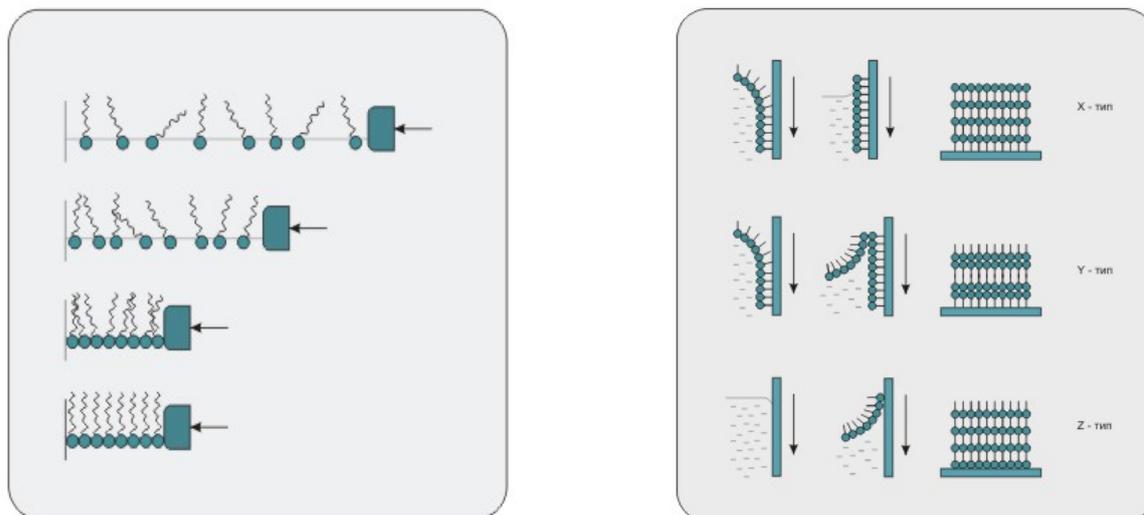


Рис. IV.2 Формирование монослоя на поверхности воды и получение X, Y, Z типов структур.

В этом случае, при определенной температуре, реализуется газовое состояние мономолекулярного слоя. Если этот двумерный газ сжимать с помощью подвижного барьера (рис. IV.2), то, так же, как и в трёхмерном случае, можно наблюдать фазовые переходы вещества на поверхности в новые состояния (жидкое, твёрдое и т.д.). Перенос мономолекулярного слоя на подложку, как правило, производится из жидкого или твёрдого состояний, когда молекулы в монослое имеют плотную упаковку. Метод переноса монослоёв, предложенный Ленгмюром и Блоджетт, состоит в вертикальном протаскивании подложки через сжатый монослой. При этом, меняя направление движения подложки (вытягивая или погружая) можно получать три типа структур, которые принято обозначать как: **X**, **Z**, **Y**, различающихся ориентацией молекул в монослоях по отношению к подложке, рис. IV.2. **X** и **Z** структуры являются полярными. Считается, что эти структуры термодинамически нестабильны. Тем не менее, наш опыт показывает, что ряд азосоединений склонен к образованию именно полярных структур. Заметной релаксации электрической поляризации не наблюдается в течение десятка лет.

Необходимым атрибутом установки для получения структур ЛБ является возможность контроля и поддержания фазового состояния монослоя на поверхности воды. Обычно это делается путем контроля заданного поверхностного давления при фиксированной температуре.

Поверхностное давление π определяется как разность между поверхностным натяжением чистой воды σ_0 и натяжением воды с монослоем

σ_m :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_m \quad (\text{IV.1})$$

Соотношение (IV.1) лежит в основе измерения поверхностного давления методом пластинки Вильгельми. Давление измеряется через силу втягивания (обусловленную поверхностным натяжением воды) пластинки Вильгельми, рис. IV.3(a).

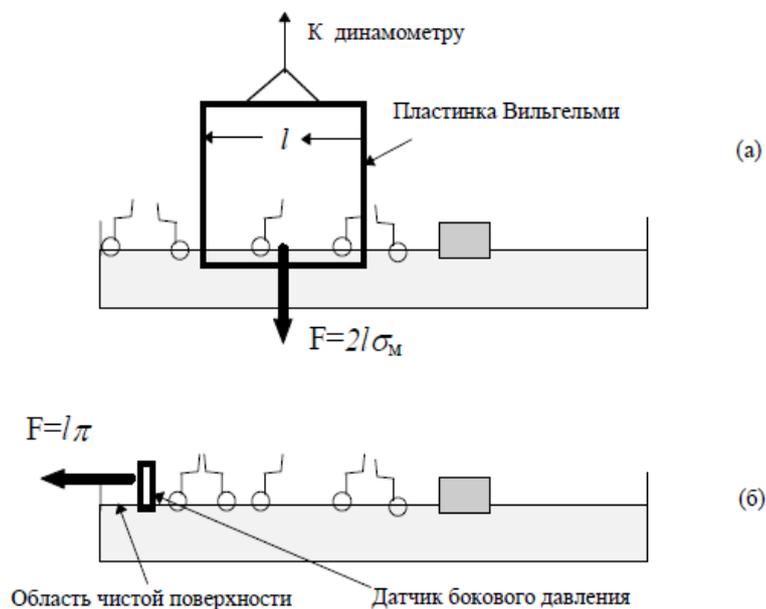


Рис. IV.3 Методы измерения поверхностного давления: (а) - метод пластинки Вильгельми; (б) - метод Ленгмюра.

Как правило, для изготовления пластинки используется фильтровальная бумага, что обеспечивает хорошую смачиваемость и минимизацию выталкивающей силы Архимеда. Для измерения поверхностного давления также применяется и прямой метод, предложенный Ленгмюром. Он заключается в прямом измерении бокового давления от монослоя на плавающий датчик, рис. IV.3(б).

Следует отметить, что два упомянутых метода не всегда эквивалентны. Например, в случае сильной агрегации молекул на поверхности, метод Ленгмюра даёт значение поверхностного давления близкое к нулю, в то время как благодаря наличию вещества в области пластинки Вильгельми, измеренное поверхностное натяжение будет меньше поверхностного натяжения чистой воды, что эквивалентно наличию поверхностного давления. Поэтому с точки зрения соответствия измеряемого значения физической величине, метод Ленгмюра предпочтительнее. Тем не менее, опыт показывает, что во многих случаях агрегация является свойством, сопутствующим ряду других интересных физических явлений. В этих ситуациях, при формировании монослоя метод Ленгмюра оказывается мало полезным, так как в статическом состоянии агрегированного монослоя значение бокового поверхностного давления близко к нулю, и метод, в противоположность методу Вильгельми, ничего не говорит о степени покрытия поверхности воды монослоем.

Из выше сказанного легко понять, что, измеряя зависимость поверхностного натяжения от площади, приходящейся на молекулу (π - A изотерма), можно наблюдать различные фазовые состояния монослоя. Изотерма для молекул стеариновой кислоты иллюстрирует сказанное, рис. IV.4. Приготовление плёнок ЛБ из нового вещества всегда предполагает предварительное исследование π - A изотермы, и современные установки [52- 54] обеспечивают эту возможность.

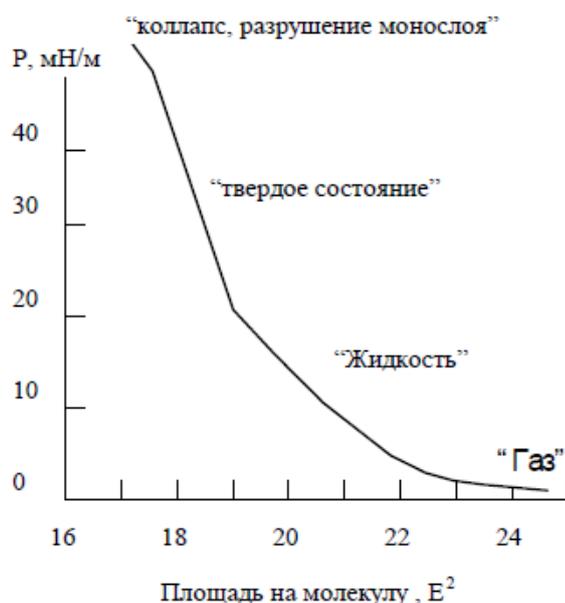


Рис. IV.4 Изотерма стеариновой кислоты.

С помощью ЛБ метода мономолекулярные слои могут быть также многократно перенесены на твёрдую подложку, образуя так называемую *мультислойную* структуру. Чрезвычайно важным является тот факт, что, как тип молекул, так и их ориентация могут целенаправленно варьироваться в пределах одного мономолекулярного слоя. Более того, как будет показано в данной работе, можно создавать молекулярные сверхрешётки с чередующимися мономолекулярными слоями из разных соединений (получение и исследование подобного рода структур повлекли за собой даже появление специального термина - "*молекулярное зодчество*" [55]).

В качестве подложек для структур ЛБ мы использовали стекло или кварц. В образцах для исследования оптоэлектрических свойств половина подложки покрывалась прозрачным ИТО - электродом. Вторая часть образца (без электрода) при этом могла использоваться для чисто оптических измерений. После нанесения плёнки ЛБ, методом вакуумного напыления создавался верхний полупрозрачный электрод из алюминия. Таким образом,

формировалась полупрозрачная структура типа “сэндвича”, позволяющая исследовать электрооптику плёнок ЛБ.

Из-за сильной агрегации на поверхности воды молекул азокрасителя МЭЛ-63 предпочтительным оказался модифицированный метод ЛБ переноса, известный как метод “горизонтального лифта” или метод Ленгмюра-Шефера. Его особенность заключается в том, что при переносе монослоя плоскость подложки параллельна поверхности воды.

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.

IV.1.1 Приготовление ленгмюровских фотонных гетероструктур и их спектральные свойства.

Как следует из Главы I, для создания структуры, обладающей свойствами одномерного фотонного кристалла, необходимо обеспечить условие периодического чередования диэлектрической проницаемости. В нашей работе фотонные свойства создавались поочерёдным нанесением мультимолекулярных слоёв двух разных веществ: сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63 на стеклянную подложку. Чтобы обеспечить наличие фотонной зоны на заданной длине волны λ_1 , необходимо было экспериментально добиться выполнения соотношения (I.9).

Для получения плёнок готовились слабо концентрированные (0.01 wt%) растворы материалов. В качестве растворителей для сополимера использовался циклогексанон, а для азокрасителя - хлороформ. Изотермы исследуемых веществ приведены на рис. IV.5.

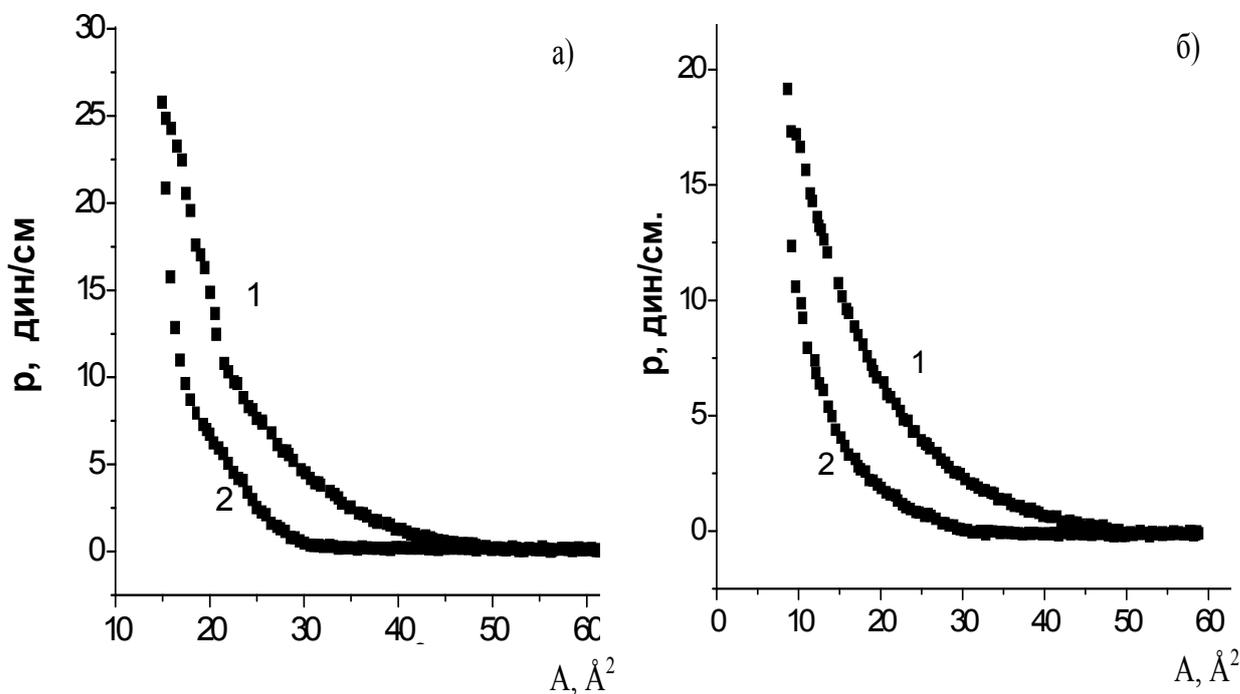


Рис. IV.5 Зависимости поверхностного давления p от площади A , приходящейся на молекулу (полимерное звено) при комнатной температуре (π - A изотермы) при сжатии (1) и растяжении (2) монослоёв азокрасителя (а) и сополимера (б) на поверхности воды.

Слои наносились методом Ленгмюра-Шеффера на стеклянные подложки при температуре $T=22^\circ\text{C}$, поверхностном давлении 4 mN/m (для сополимера) и 7 mN/m (для азокрасителя).

Сначала были получены плёнки каждого вещества в отдельности: плёнка сополимера толщиной 155 слоёв и плёнка азокрасителя толщиной в 60 слоёв (переносов).

С помощью микроинтерферометра МИИ-4 было проведено тщательное измерение их толщин. Так, 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 плёнки исследуемых веществ склонны к агрегации и формированию мультислоёв на поверхности

воды. На агрегацию указывает и гистерезис, наблюдаемый на π -А изотермах, рис.IV.5.

Фотонная гетероструктура была получена поочередным нанесением слоёв каждого вещества. На рис. IV.6 схематически представлена гетероструктура, включающая три пары мультислоёв.

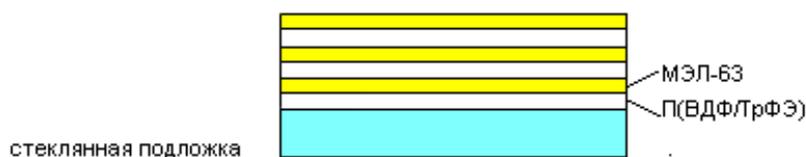


Рис. IV.6 Схема экспериментального образца фотонной гетероструктуры из трёх пар мультислоёв. Неокрашенные и окрашенные в жёлтый цвет области обозначают соответственно мультислои сополимера и красителя.

В каждой паре мультислоёв были соответственно один мультислой из 50 перенесённых слоёв сополимера и мультислой из 18 слоёв азокрасителя. Были изготовлены и исследованы образцы с количеством таких пар от 1 до 12. Выбор диапазона толщин (количества соответствующих периодов) был сделан на основе результатов компьютерного моделирования (см. Главу III).

В результате численного моделирования для данной структуры было установлено, что с увеличением числа пар мультислоёв пропускание уменьшается не только в области поглощения красителя (рис. IV.7), но и в спектральной области его прозрачности (700 - 900 нм, рис. IV.8). Это происходит за счёт формирования фотонной зоны и возрастания отражения (см. рис. IV.8 а, б). В длинноволновой области спектра появляется полоса селективного отражения с максимумом на $\lambda_1=765$ нм.

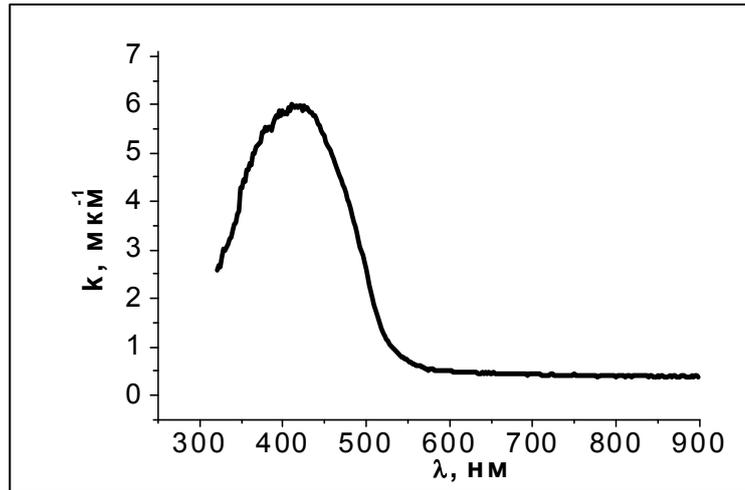


Рис. IV.7. Спектр коэффициента поглощения для азокрасителя, использованный в численных расчётах.

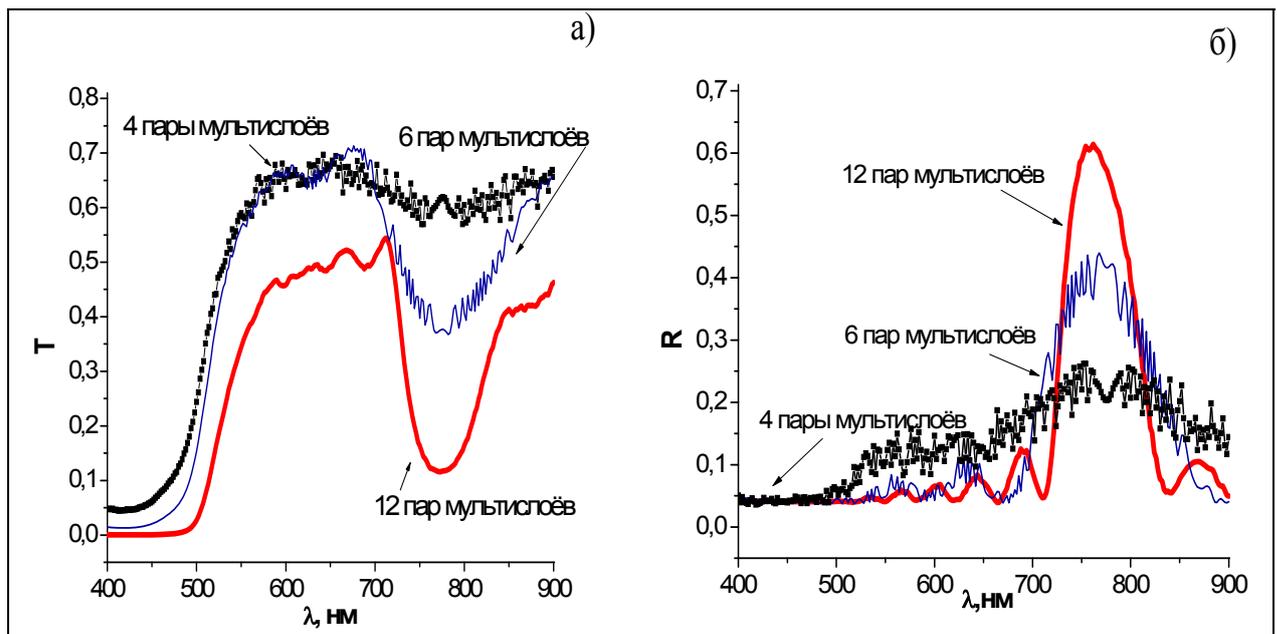


Рис. IV.8 Спектры пропускания (а) и отражения (б) фотонных гетероструктур из 4, 6 и 12 пар мультислоёв, полученные с помощью компьютерного моделирования.

Таким образом, компьютерное моделирование для данной гетероструктуры показало, что при чередовании уже 4 мультислоёв из данных материалов в спектре пропускания плёнки 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 слоёв. 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 слоёв, чтобы обеспечить выполнение соотношения (I.9), то есть, чтобы общая толщина мультислоёв для каждого из материалов была равна четверти от центральной длины волны, соответствующей фотонной зоне. Результаты измерений толщин слоёв представлены в таблице 1:

Таблица 1. Результаты экспериментального определения толщины мультислоёв

вещество	толщина за один перенос, нм	показатель преломления n	число переносов в одной паре	толщина мультислоя d , нм	$4dn$, нм.
сополимер	2.7 ± 0.2	1.43 ± 0.01	50	135 ± 10	772 ± 50
МЭЛ-63	6.8 ± 0.5	1.6 ± 0.02	18	122 ± 10	783 ± 40

С наращиванием общей толщины гетероструктуры, как и предсказывало численное моделирование, 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 и из спектральных исследований толстых плёнок каждого вещества в отдельности, которые показывают отсутствие заметного падения пропускания в указанном диапазоне (см. рис. IV.9). При количестве пар мультислоёв, равном 12, полоса селективного отражения с максимумом на длине волны $\lambda_1=780$ нм ярко выражена в экспериментальном спектре (см. рис. IV.9б).

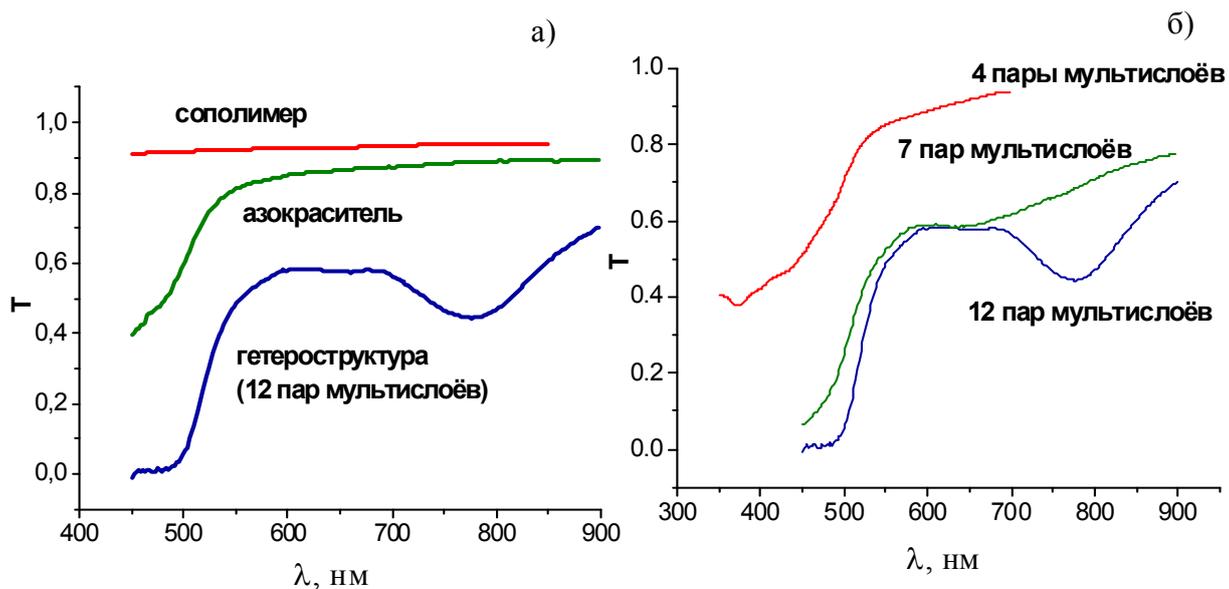


Рис. IV.9 Экспериментальные спектры пропускания отдельно сополимера, азокрасителя и гетероструктуры из 12 пар мультислоёв (а); спектры пропускания гетероструктур, состоящих из 4, 7 и 12 пар мультислоёв (б).

Экспериментальные результаты в целом хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования. Однако, экспериментальные значения пропускания в области фотонной зоны отличались от расчётных в сторону больших значений. Возникновение фотонной зоны было обнаружено в эксперименте только после 7 пар мультислоёв гетероструктуры. Полученная кривая пропускания образца из 12 пар мультислоёв наилучшим образом соответствует теоретической кривой для 6 пар мультислоёв (см. рис. IV.8). Эти расхождения между экспериментом и теорией в данном случае мы объясняем низким коэффициентом переноса первых мультислоёв плёнки. Низкий коэффициент переноса первых мультислоёв является также причиной высокой погрешности при измерениях толщины одного переноса (см. Таблицу 1) и недостаточной однородности полученных нами плёнок. В случае недостаточного коэффициента переноса значения толщин первых мультислоёв оказываются тоньше расчётных, что приводит к расщеплению фотонной зоны (вклад от первых мультислоёв сдвинут в коротковолновую область спектра). В итоге минимум пропускания на 780 нм в экспериментальном образце,

включающем 12 пар мультислоёв оказывается менее выражен по сравнению с модельной гетероструктурой.

Для более точного определения толщины переносимых монослоёв азокрасителя было проведено специальное исследование оптической плотности в зависимости от толщины плёнки (рис. IV.10).

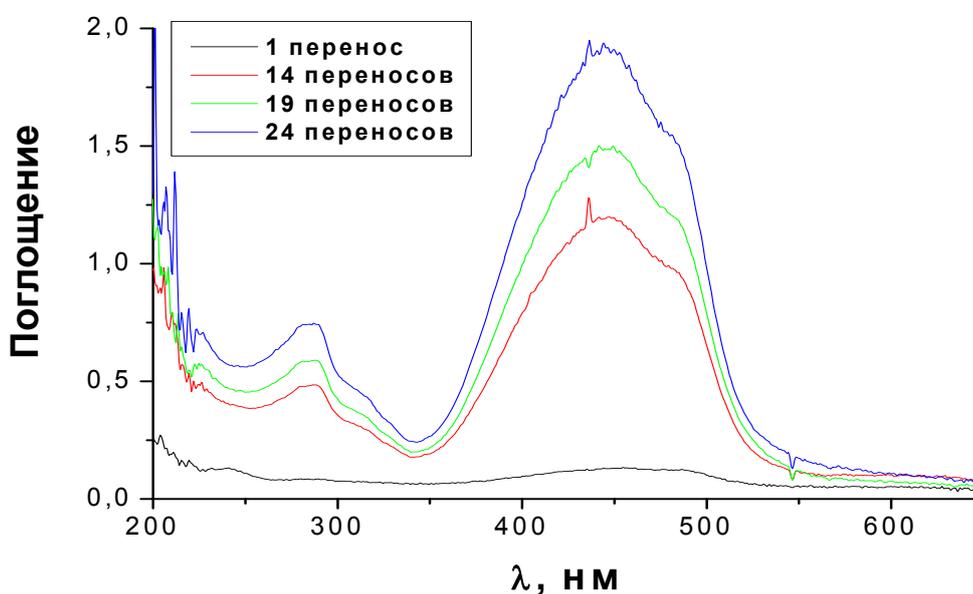


Рис. IV.10. Поглощение ЛБ плёнки азокрасителя толщиной в 1, 9, 14 и 19 ЛБ “монослоёв” (переносов).

Зависимость максимума оптической плотности от числа ЛБ переносов оказалась линейной (см. рис. IV.11). Как видно из рис. IV.10, поглощение плёнок, состоящих даже из небольшого количества “монослоёв”, довольно значительное.

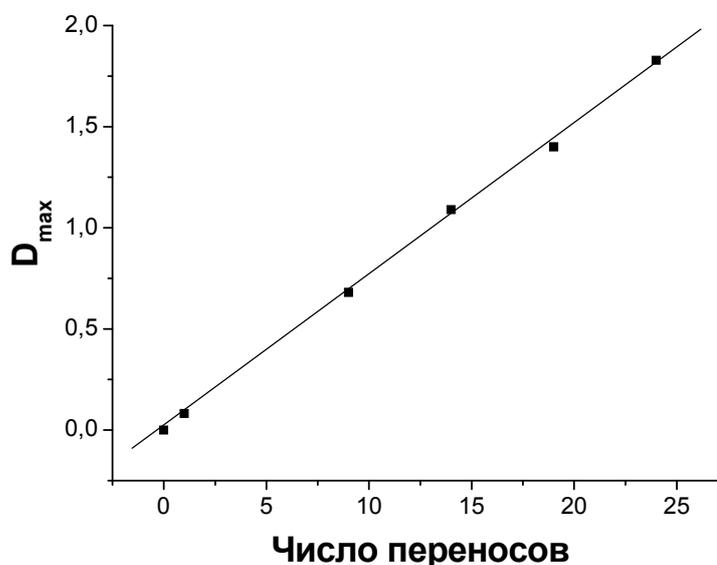


Рис. IV.11 Зависимость максимума оптической плотности плёнки азокрасителя от числа ЛБ-переносов

Это лишний раз подтверждает вывод, сделанный при исследовании толщины плёнки на МИИ-4 о том, что молекулы азокрасителя склонны к агрегации на водной поверхности, вследствие чего за каждый перенос на подложку наносится не один, а несколько монослоёв.

Поэтому для нанесения плёнок азокрасителя становится возможным применять также другой, вернее, несколько модифицированный метод ЛБ, подробно описанный в [31].

Он состоит в следующем. В начале также готовится 0.02% раствор красителя в хлороформе, и в количестве около 0.5 мл равномерно вводится на 300 см^2 свободной поверхности лэнгмюровской ванны. При соприкосновении капли, вытекающей из носика пипетки-дозатора, с поверхностью воды, она быстро растекается по её поверхности. Когда большая часть указанного объёма раствора введена в ванну, быстрое растекание сменяется образованием «линз» раствора, медленно уменьшающихся со временем из-за испарения хлороформа. Незадолго до этого на всей поверхности воды появляются хорошо видимые при наблюдении под острым углом «льдины», представляющие собой

сформировавшиеся агрегаты молекул красителя. В момент, когда начинали образовываться линзы, мы прекращали введение раствора, и барьером со скоростью 1-2 см/мин поджимали слой до 150 см^2 . Отдельные агрегаты при этом сливались в занимающую всю площадь ванны плёнку. Она была неоднородна, состояла из блоков площадью в несколько см^2 , содержала разрывы и наплывания блоков друг на друга. Но все эти дефекты были хорошо видимы, и их можно было легко обойти при нанесении плёнки.

Нанесение выполнялось методом горизонтального лифта Ленгмюра-Шефера. Выбирался наиболее однородный и не содержащий крупных дефектов участок плёнки, и с ним в горизонтальном положении приводилась в соприкосновение подложка. После её снятия на поверхности образовывалось свободное от плёнки прямоугольное «окно», формой повторяющее подложку. Это, а также появление плёнки красителя на подложке, служило подтверждением переноса. Поверхностное давление не контролировалось, поскольку из-за спонтанного формирования агрегатов эта величина больше уже не характеризовала монослой как целое.

Плёнки, сформированные путём нескольких последовательных переносов, имели светло-жёлтый цвет и были достаточно однородны по площади. Толщина плёнки, наносимой за один перенос, была равна примерно 8 нм.

При получении фотонных гетероструктур этот метод обладает определёнными преимуществами по сравнению с обычным методом ЛБ, позволяя ускорить процесс нанесения плёнок (то есть, для создания плёнки определённой толщины требовалось в данном случае меньшее количество переносов), а также получить достаточно однородные образцы, пригодные для оптических измерений.

Спектр пропускания одного из образцов, полученного данным методом, представлен на рис. IV.12. Мы видим, как фотонная стоп-зона в области $\lambda = 700$ нм появляется уже начиная со второй пары мультислоёв и увеличивается с каждой новой парой.

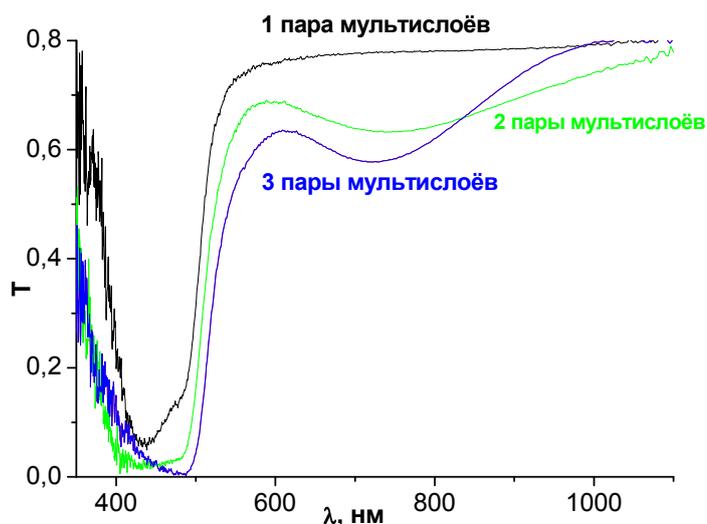


Рис. IV.12 Спектр пропускания фотонной гетероструктуры ПВДФ/ТрФЭ - МЭЛ 63 по мере увеличения нанесённых пар мультислоёв в гетероструктуре; слои азокрасителя были нанесены модифицированным методом ЛБ.

Таким образом, метод ЛБ позволяет получить одномерную фотонную гетероструктуру, состоящую из чередующихся мультислоёв двух органических веществ.

Явным достоинством метода ЛБ является возможность контроля структуры с точностью до нескольких мономолекулярных слоёв. Обратной стороной этого достоинства является довольно низкая производительность. Особенно трудоёмким оказалось получение мультислоёв сегнетоэлектрических плёнок, когда каждый мультислой составляли несколько десятков отдельных монослоёв. Поэтому мы предприняли попытку получить исследуемые гетероструктуры более продуктивным методом вакуумного напыления.

IV.2 Метод вакуумного напыления.

Вакуумный метод широко используется для получения тонких плёнок из различных неорганических материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков – см. Главу I). В ряде случаев этот способ применяется также и

для напыления органических веществ. Метод позволяет достигать высокого качества покрытий, что обуславливает его использование в различных высокотехнологических процессах. Однако, так как вакуумное напыление сопряжено с нагреванием веществ до высоких температур, то существуют проблемы при напылении органических материалов, которые могут разлагаться и терять свои функциональные свойства при температурах более 300 °С.

Нашей целью являлось изучение возможности применения вакуумного метода для приготовления полимерных сегнетоэлектрических плёнок и исследуемых в данной работе фотонных гетероструктур на их основе.

Если метод Ленгмюра-Блоджетт для получения сегнетоэлектрических полимерных плёнок развивается достаточно давно (с 1995 г.), то о применении вакуумного напыления сегнетоэлектрических полимеров поливинилиден фторида П(ВДФ) и его сополимеров имеется лишь несколько работ [56-59]. К тому же, в малочисленных упомянутых работах использовались очень специальные материалы с низким молекулярным весом. Отсутствие работ в этой области мы связываем с особенностями вакуумного термического испарения сегнетоэлектрических полимеров, обладающих высоким молекулярным весом.

Между тем, вакуумный метод нанесения открывает широкие возможности получения плёночных структур на подложках большой площади и варьирования толщин плёнок в широких пределах, часто необходимых для создания многоэлементных плёночных структур. Вакуумная методика получения органических полимерных плёнок легко совмещается с напылением плёнок из других, в том числе и неорганических, материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков). Применение вакуумного напыления сегнетоэлектрических плёнок П(ВДФ) расширяет возможности конструирования гетероструктур различного функционального назначения, что, в частности, демонстрируется в данной работе.

Итак, необходимо было экспериментально проверить методику вакуумного напыления для получения сегнетоэлектрических плёнок из сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) с весовым соотношением ПВДФ/ТрФЭ равным 65/35, а затем получение фотонных гетероструктур, в которых чередуются слои органического азокрасителя (МЭЛ-63) и П(ВДФ/ТрФЭ).

Для приготовления плёнок методом вакуумного термического испарения использовали порошки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом состава 65/35 фирмы Solvey, а также полимер винилиденфторида «Фторопласт-2М» марки Е (продукция ОАО «Кирово-Чепецкого химического комбината»).

Эксперименты по приготовлению пленок фторполимеров проводили на вакуумном посту ВУП-4, при начальном давлении в вакуумной камере 2.5×10^{-3} Па.[60] 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. Контроль за температурой стенок испарителя осуществлялся с помощью платинового термосопротивления. Напыление плёнок производили на стеклянные подложки (15×25 мм²) частично покрытые электродами из алюминия (Al), либо из ИТО. Подложки располагались на расстоянии примерно 90 мм от испарителя. В одном цикле напыления мы использовали до четырех подложек. При этом различия в толщине пленок на разных подложках, вызванные разной удалённостью подложек от испарителя, не превышали 15%.

На рис. IV.13 представлены типичные зависимости давления в рабочем объеме вакуумной камеры (кривая 1) и температуры стенок испарителя (кривая 2) от времени в процессе напыления сополимера П(ВДФ/ТрФЭ).

Из графиков видно, что при температуре испарителя $T > 250$ °С, существенно превышающей температуру плавления сополимера, начинается рост давления в вакуумной камере. Этот рост давления, очевидно, является следствием процесса термического испарения вещества с его последующим осаждением на подложки.

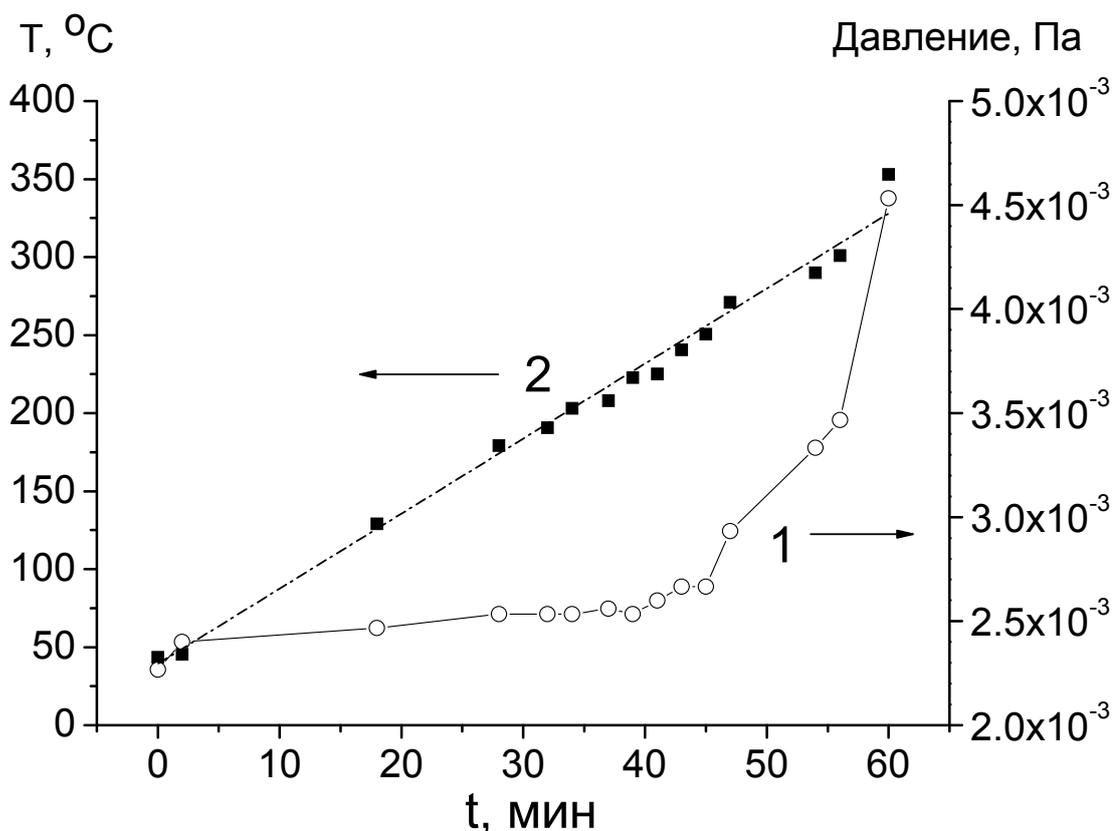


Рис. IV.13 Зависимости давления в рабочем объеме (кривая 1) и температуры стенок испарителя (кривая 2) от времени в процессе напыления плёнок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом состава 65/35.

К сожалению, следует отметить, что при использовании испарителей из молибдена измеренные толщины плёнок оказались в плохой корреляции с массой материала в испарителе. Использование одинаковых масс 14 ± 0.1 мг вещества, помещаемого в испаритель, приводило к разбросу толщин плёнок в диапазоне от 150 до 250 нм. Мы выяснили, что данный разброс существенно зависит как от конструкции испарителя, так и его материала.

Применение испарителя из стекла в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой 8 мм позволило уменьшить относительный разброс толщин пленок примерно до 15%. Мы связываем это как с геометрией испарителя, так и с меньшим коэффициентом смачиваемости между стеклянными стенками

испарителя и расплавленным полимером. В результате, меньшая доля вещества не испарялась, оставаясь на стенках испарителя.

Хотя при напылении температура стенок испарителя достигала $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, получаемые плёнки имели высокое оптическое качество и сохранили сегнетоэлектрические свойства, характерные для сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) состава 65/35.

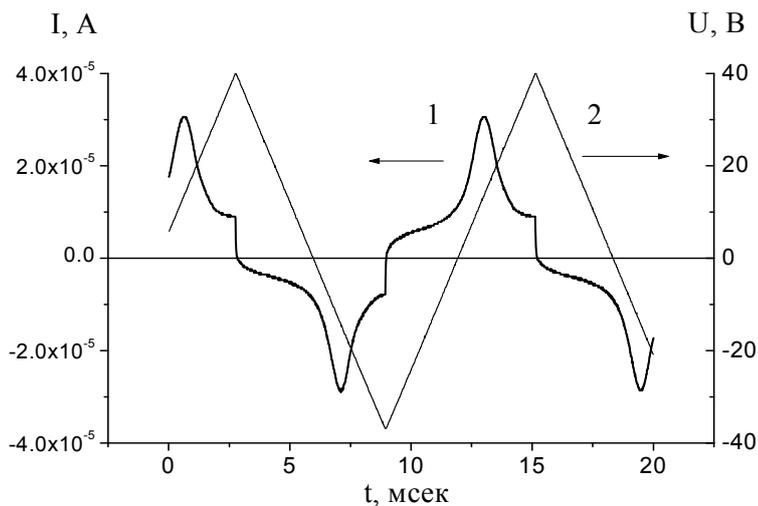


Рис. IV.14 Осциллограмма токового отклика на напряжение треугольной формы, приложенное к вакуумно-напыленной плёнке П(ВДФ/ТФЭ) толщиной 200 нм . Амплитуда напряжения $U = 40\text{ В}$, частота 80 Гц .

Так, на рис.IV.14 показаны зависимость тока (кривая 1), проходящего через сегнетоэлектрическую плёнку, при приложении к ней напряжения треугольной формы (кривая 2). Характерные всплески на кривой тока соответствуют току смещения, обусловленному переключением макроскопической поляризации.

Из площади под кривой тока, учтя ток проводимости и ток смещения, обусловленный линейной ёмкостью, легко найти переключаемую поляризацию $\sim 0.06\text{ Кл/м}^2$. Это значение несколько превышает удвоенную остаточную поляризацию, так как оно соответствует отличному от нуля полю.

На рис.IV.15 показаны петли гистерезиса поляризации, измеренные с использованием схемы Сойлера-Тауэра на частоте 30 Гц.

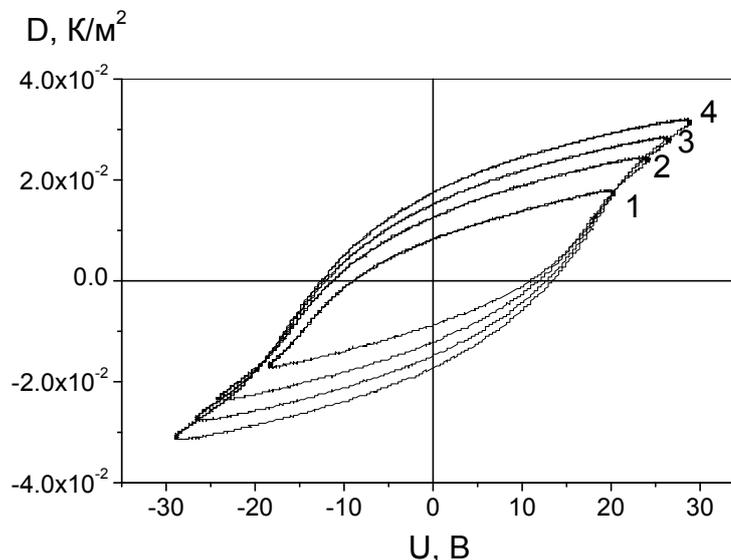


Рис.IV.15 Петли диэлектрического гистерезиса для вакуумно-напыленной плёнки П(ВДФ/Гр.ФЭ) толщиной 200 нм, измеренные в схеме Сойлера-Тауэра для 4 различных амплитуд внешнего синусоидального напряжения: 20 В (1), 25 В (2), 27.5 В (3) и 32 В (4).

Как видно, остаточная поляризация (при нулевом поле) близка к величине 0.02 Кл/м^2 , а при напряжениях 30В достигается насыщение поляризации (0.032 Кл/м^2). Таким образом, оба способа: токовый (известный как метод Мерца) и Сойлера-Тауэра дают совпадающие значения переключаемой поляризации.

Однако, следует отметить, что остаточная поляризация примерно в четыре раза меньше максимально возможной теоретической величины, что может быть отнесено к разупорядочению полимерных цепей и поликристалличности вакуумно-напылённых плёнок.

Величина поляризации вакуумно-напылённых плёнок оказалась меньше, чем для плёнок той же толщины, получаемых методом Ленгмюра-Блоджетт, что можно связать как с трёхмерной разупорядоченностью вакуумно-

напыленных плёнок, так и с уже упомянутой меньшей кристалличностью в сравнении с плёнками ЛБ.

Скорость сегнетоэлектрического переключения в сегнетоэлектрических сополимерах может быть описана в терминах вращательной вязкости [61, 62]. Поэтому интересно сравнить вращательную вязкость для плёнок П(ВДФ/ТрФЭ), полученных вакуумным напылением и методом Ленгмюра-Блоджетт. Согласно [61] эффективная вращательная вязкость может быть найдена из данных на рис.IV.14 используя соотношение:

$$\gamma^* = \frac{AP_s^2 U_m}{I_m d} \quad (\text{IV.2})$$

где I_m - значение тока смещения в максимуме, достигаемое при напряжении U_m , P_s - остаточная поляризация, A - площадь пересечения электродов, d - толщина плёнки. Оценки по формуле (IV.2) дают значение вращательной вязкости для напылённых плёнок $\gamma^* \cong 1,5$ кПа \times сек. Это значение на три порядка меньше чем в плёнках Ленгмюра-Блоджетт из аналогичного сополимера [61].

Следует, однако, отметить, что в [61] значения вязкости были измерены при условии, когда переключался практически весь объем плёнки (переключаемая поляризация была близка к теоретической на очень низких частотах ~ 0.2 Гц). В нашем случае данные получены на частоте 80 Гц, когда переключаемая поляризация составляет лишь $\sim 25\%$ от максимально возможной. Можно предположить, что на частоте 80 Гц переключается лишь часть от всего объёма - $\sim 25\%$ наиболее "быстрых" поликристаллитов, для которых характерна пониженная вращательная вязкость.

Поэтому, пониженное значение вязкости можно связать с поликристалличностью или микронеоднородностью напылённых плёнок. Микронеоднородность плёнок может быть причиной сильной дисперсии

времен переключения и вращательной вязкости. Аналогичное поведение характерно, например, для релаксаторов [63] и, несомненно, заслуживает отдельного изучения как в вакуумно-напылённых, так и в ленгмюровских плёнках П(ВДФ/ТрФЭ).

В отдельных экспериментах по измерениям пироэлектрического сигнала при воздействии на плёнку П(ВДФ/ТрФЭ) тепловыми импульсами, генерируемыми твердотельным неодимовым лазером (длина волны $\lambda=1.06$ мкм, длительность на полувысоте = 100 мкс), работающим в режиме свободной генерации, показано, что вакуумно-напылённые плёнки обладают пироэффekten. Пироэлектрические свойства оказались также близкими к свойствам плёнок, полученных другими методами [5, 64]. Знак пироотклика изменялся с изменением знака остаточной поляризации образца при сегнетоэлектрическом переключении.

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что метод вакуумного напыления может успешно использоваться для получения сегнетоэлектрических плёнок из органических сополимеров типа П(ВДФ/ТрФЭ).

Следует отметить достаточно высокое оптическое качество вакуумно-напылённых плёнок П(ВДФ/ТрФЭ). В отражённом свете плёнки имели однородный цвет, который возникал в результате интерференции лучей, отражённых от границ плёнки с воздухом, и электродами. Хорошее оптическое качество образцов, очевидно, является очень привлекательным для получения фотонных гетероструктур.

Поэтому методика вакуумного напыления была применена нами для получения гетероструктур из чередующихся слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63.

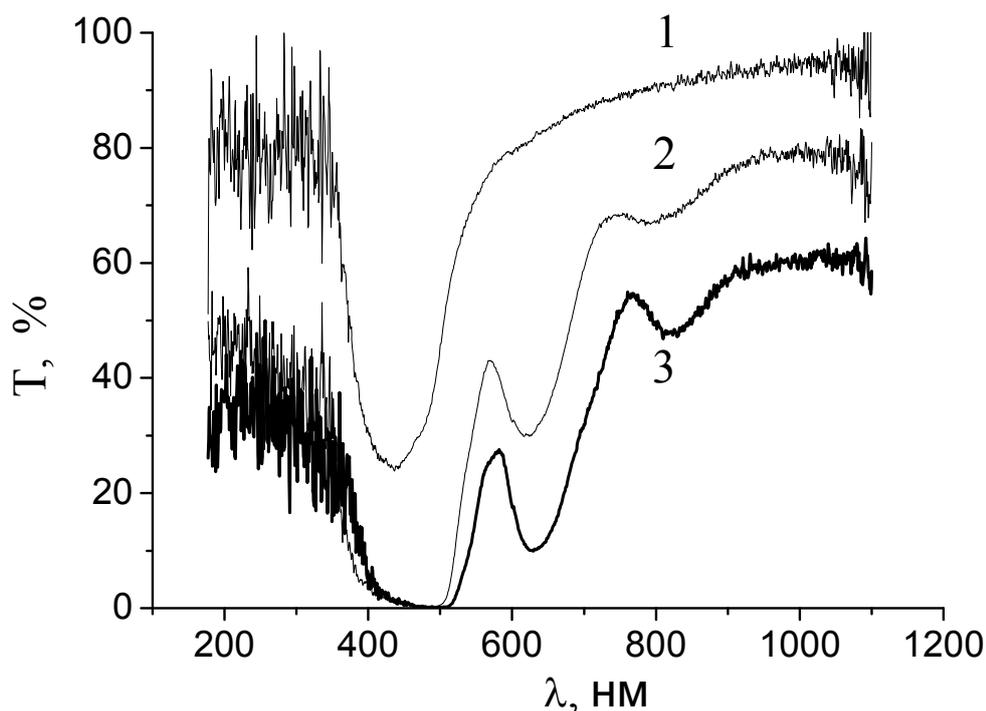


Рис. IV.16. Спектры оптического пропускания по мере увеличения чередующихся слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63. Кривые 1, 2, 3, соответствуют разным числам чередующихся слоёв, равным 2, 10 и 18, соответственно.

На рис. IV.16 представлены спектры оптического пропускания фотонных гетероструктур, состоящих из различного числа слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63.

Хорошо видно, как по мере увеличения числа пар мультислоёв П(ВДФ/ТрФЭ) и МЭЛ-63 нарастает длинноволновая полоса с минимумом пропускания на длине волны $\lambda_m=623$ нм. Это и есть полоса, соответствующая фотонной стоп-зоне, где возникает запрет на распространение фотонов. Снижение пропускания в области фотонной стоп-зоны сопровождается соответствующим увеличением коэффициента отражения. Спектральное положение стоп-зоны может варьироваться изменением толщины отдельных слоёв в гетероструктуре. В данном случае, толщины отдельных слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63 могут быть найдены, используя

соотношение I.9, из длины волны λ_l для спектрального положения центра стоп-зоны:

$$d_{1,2} = \frac{\lambda_l}{4n_{1,2}} \quad (\text{IV.3})$$

где d_1 и d_2 – толщины слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) и МЭЛ-63 соответственно, $n_{1,2}$ – их средние значения индексов преломления. Так, из рис. IV.16 $\lambda_l=623\pm 4$ нм, что соответствует средним толщинам 110 нм и 97 нм соответственно для отдельных слоёв П(ВДФ/ТрФЭ) и МЭЛ-63.

Процесс формирования фотонной стоп-зоны гетероструктуры удобнее всего наблюдать, когда её центральный минимум пропускания находится в отдалении от области поглощения красителя МЭЛ-63.

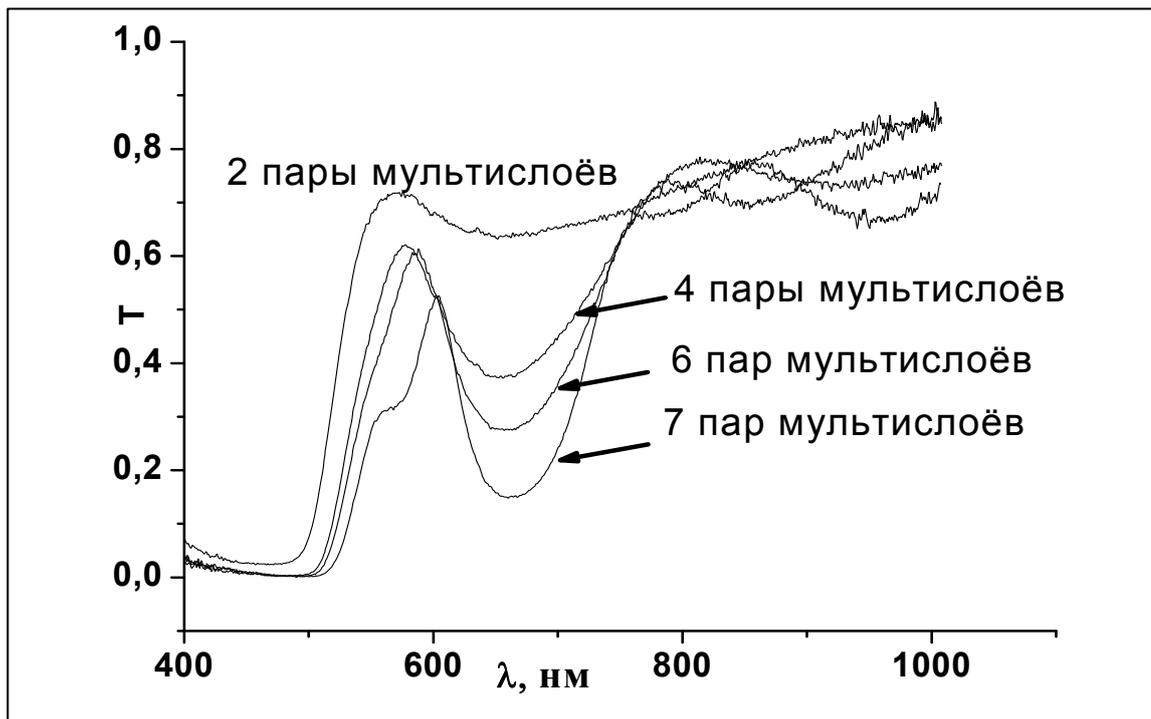


Рис. IV.17 Спектры оптического пропускания для вакуумно напылённой гетероструктуры из чередующихся слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63 по мере увеличения количества слоёв в гетероструктуре.

На рис. IV.17 показаны спектры оптического пропускания вакуумно напылённой гетероструктуры П(ВДФ/ТрФЭ)-МЭЛ 63 с минимумом на длине волны $\lambda_l = 670$ нм. Мы видим, что с увеличением числа пар мультислоёв минимум становится всё более выраженным, и для 7 пар уровень пропускания уже не превышает 15%.

Пользуясь соотношением (IV.3) можно вычислить средние толщины каждого из слоёв, образующих данную гетероструктуру: $d_1 = 120$ нм и $d_2 = 105$ нм соответственно.

Спектральная ширина фотонной стоп-зоны определяется разностью показателей преломления n_2 и n_1 . Как было показано ранее (см. Главу II), благодаря эффекту фотоиндуцированной анизотропии в плёнке азокрасителя значение показателя преломления n_2 можно целенаправленно изменять и, таким образом, влиять на поляризующие свойства фотонной зоны и её ширину.

Отметим, что наблюдаемая форма спектра в области фотонной зоны ("колоколообразная" вместо "прямоугольной" для максимального числа пар слоёв) свидетельствует о значительном отклонении толщин отдельных слоёв от указанных выше средних значений. Наши оценки показывают, что среднеквадратичное отклонение толщин составляет около 14%. На наш взгляд, этот разброс можно уменьшить, если в процессе напыления использовать дополнительный датчик контроля массы напыляемого вещества.

Наши измерения доказали, что полученные вакуумным напылением плёнки обладают всем спектром сегнетоэлектрических свойств, характерных для плёнок данного сополимера, полученных другими способами: гистерезисом диэлектрической поляризации, пьезоэлектрическим эффектом. Также, полученные образцы были достаточно высокого оптического качества.

Поэтому, в отличие, например, от метода центрифугирования, метод вакуумного напыления позволяет получать гетерогенные сверхструктуры со свойствами фотонных кристаллов. По сравнению с методом ЛБ, метод вакуумного напыления оказался гораздо более производительным; его

применение позволило в несколько раз повысить скорость приготовления образцов.

К недостаткам метода можно отнести значительное среднеквадратичное 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 мультислоёв органических материалов.

Оптические и оптоэлектрические свойства образцов, полученных методами ЛБ и методом вакуумного напыления, рассмотрены в следующей главе.

Глава V. Результаты экспериментальных исследований.

В Главе IV было показано, что методом Ленгмюра-Блоджетт и методом вакуумного напыления можно экспериментально получить гетероструктуры, обладающие фотонной стоп-зоной. Целью дальнейшего экспериментального исследования стало изучение возможности управления фотонными свойствами гетероструктуры за счёт использования функциональных свойств каждой из её компонент.

Теоретически, возможность управления поляризационными оптическими свойствами гетероструктур, а также наличие линейного электрооптического эффекта на краях фотонной зоны уже показаны в Главе III с помощью компьютерного моделирования.

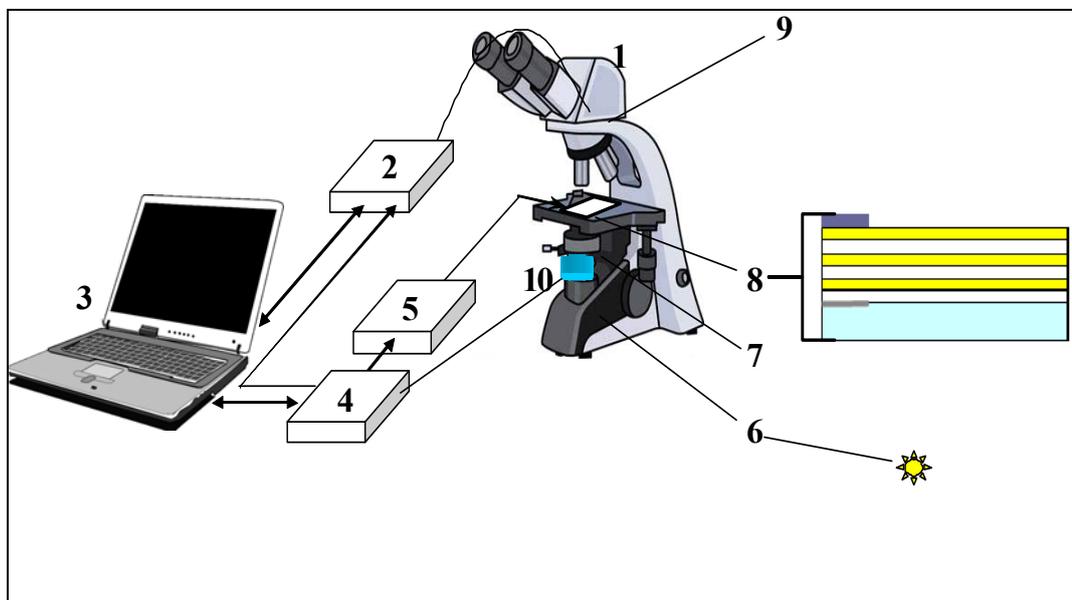
Как уже отмечалось, в основе оптического управления поляризационными свойствами полученных нами гетероструктур лежит эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии (ФОА). Здесь будут изложены результаты для образцов гетероструктур, изготовленных разными способами. Первый тип относится к образцам, полученным вакуумным напылением, а второй - к образцам, изготовленным методом ЛБ. Особенности использования этих двух методов применительно к нашему случаю изложены в Главе IV.

Исследования оптоэлектрических свойств выполнены для образца, полученного лишь с использованием техники ЛБ. Последнее связано с более высокой степенью контроля как толщин, так и молекулярного упорядочения в двух молекулярных подсистемах гетероструктуры.

V.1 Спектральные и поляризационные свойства гетероструктур при фотоиндуцировании оптической анизотропии.

На рис.V.1 показана экспериментальная установка для фотоиндуцирования анизотропии в молекулярной подсистеме азокрасителя МЭЛ-63.

а)



б)

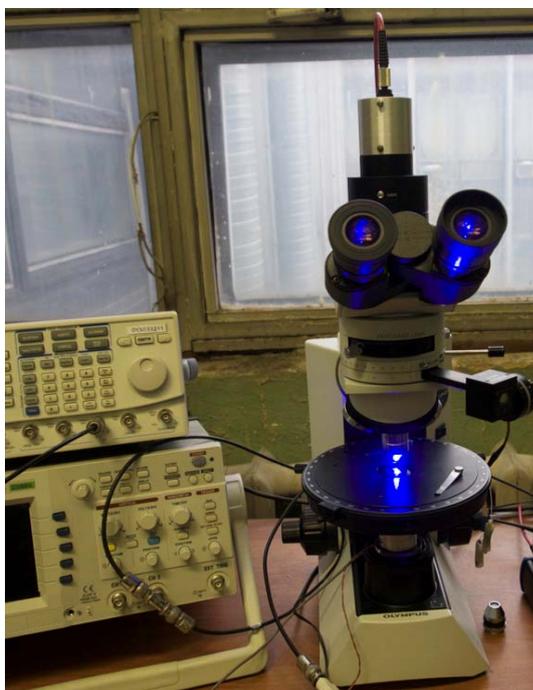


Рис. V.1 Блок-схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки по наведению ФОА. 1 – поляризационный микроскоп, 2 – оптоволоконный спектрометр, 3- компьютер с программным обеспечением виртуальных приборов PhysLab и программой управления спектрометром, 4 – АЦП-ЦАП ZET-210 измерительной системы Z-Lab, 5 - широкополосный высоковольтный усилитель, 6 - источник света микроскопа, 7, 9 - соответственно поляризатор и анализатор микроскопа, 8 – исследуемый образец, 10 – полупроводниковый лазер.

Установка позволяет также проводить измерения оптических поляризационных спектров пропускания. В основе установки лежит поляризационный микроскоп Olympus U – CTR 30-2 (1), лазерный диод с системой управления (10), оптоволоконный спектрометр (2), подключённый к компьютеру с соответствующим программным обеспечением (3). Для наведения оптической анизотропии в установке используется полупроводниковый лазерный диод (GaN) с максимальной 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. Система управления лазерным диодом обеспечивала возможность как непрерывной, так и импульсной генерации с частотой до 5 МГц и длительностью импульса до 100 нс. Излучение лазерного диода при необходимости может фокусироваться с помощью оптической системы микроскопа в область с характерным размером менее 10 мкм. В нашем случае мы ограничились относительно большой областью облучения с характерным размером $\sim 0.01 \text{ мм}^2$. Этого было достаточно для быстрого (в течении нескольких минут) наведения значительной оптической анизотропии в облучаемой области при минимальной мощности лазерного излучения ~ 100 мВт. Спектры пропускания регистрировались с помощью оптоволоконного спектрометра Avantes-2048. Для этого оптоволоконный кабель спектрометра подключался к оптической системе микроскопа с помощью специального адаптера. При измерении поляризационных спектров пропускания использовался специальный широкополосный поляризатор IVK Labs Corp (UBV01A, VC 2, 30 mm DIA), изготовленный на основе наноструктурированных алюминиевых плёнок и охватывающий спектральный диапазон 250 - 1100 нм. Это поляризатор включался в оптическую систему микроскопа вместо стандартного дихроичного поляризатора. 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.

Как показало моделирование, фотоиндуцирование анизотропии (подробно описанной в Главе II) может существенно влиять на поляризационные свойства фотонной зоны исследуемой гетероструктуры.

На рис. V.2 показаны поляризационные спектры пропускания фотонной гетероструктуры толщиной в 8 периодов (напомним, что под одним периодом подразумевается характерный размер части гетероструктуры, включающий один мультислой азокрасителя и один мультислой сегетолектрического сополимера), полученной методом вакуумного напыления.

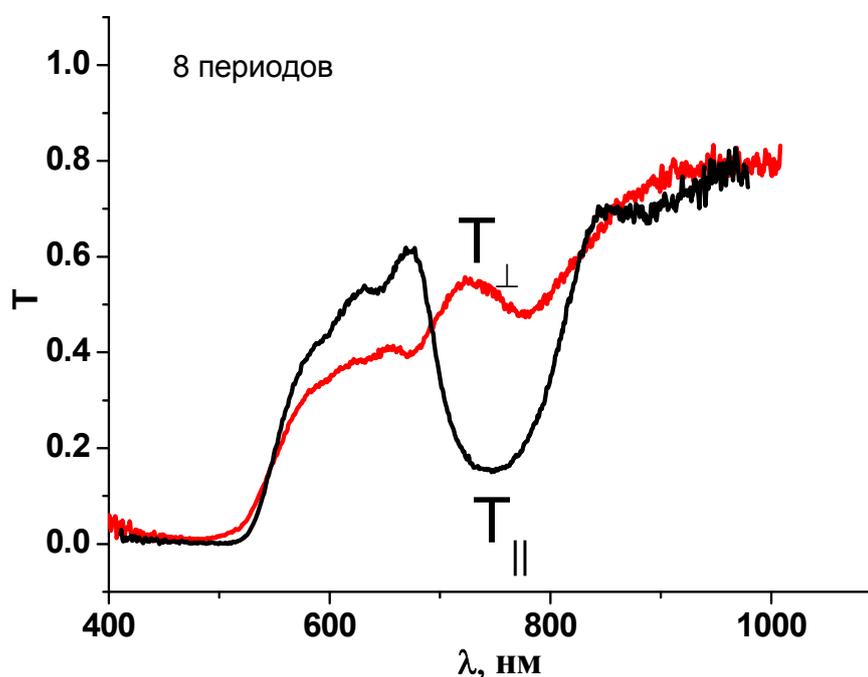


Рис. V.2 Поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ фотонной гетероструктуры толщиной в 8 периодов, полученной методом вакуумного напыления, для поляризации параллельно (T_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp}) наведённой оптической оси.

Видно, что наведение анизотропии приводит к выраженной полосе в области 750 нм с низким коэффициентом пропускания для света, поляризованного вдоль наведенной оптической оси (кривая T_{\parallel}). В свою очередь свет с ортогональной поляризацией (перпендикулярной наведённой оптической оси) проходит через образец (кривая T_{\perp}). Другими словами, для параллельной поляризации света фотонная стоп - зона хорошо выражена в области 700-850 нм, а при перпендикулярной поляризации она почти исчезает.

Интересно сравнить этот результат с данными компьютерного моделирования с помощью метода, описанного в Главе III (рис. V.3).

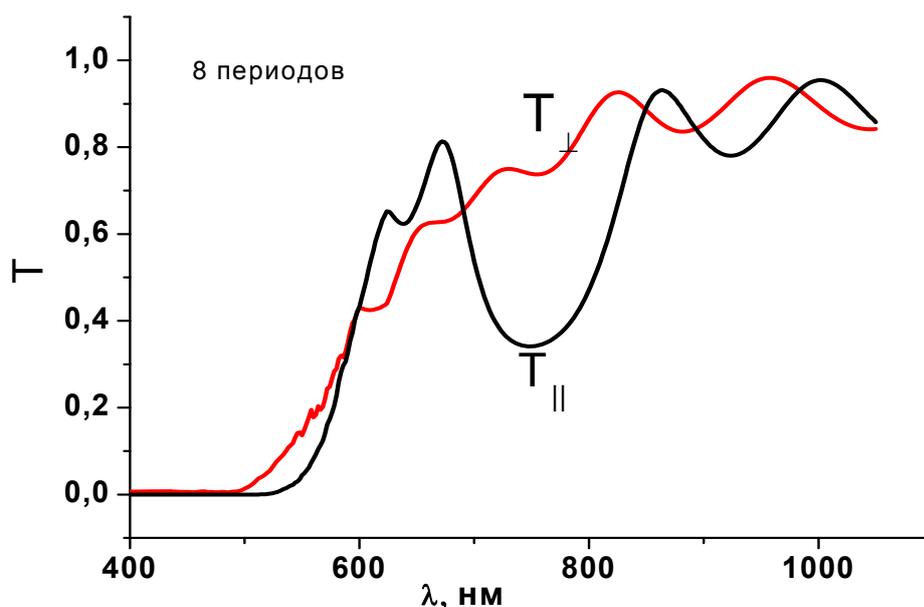


Рис. V.3 Вычисленные поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ фотонной гетероструктуры толщиной в 8 периодов, для поляризации параллельно (T_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp}) наведённой оптической оси.

Сравнивая графики на рис. V.2 и рис. V.3, 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. Учитывая технологические сложности приготовления гетероструктур и связанные с эти погрешности, можно считать, что теоретические кривые хорошо совпадают с экспериментальными спектрами. Несколько завышенные по сравнению с экспериментом значения пропускания в вычисленном спектре объясняются рассеиванием света на неоднородностях в экспериментальном образце, обусловленных поликристалличностью слоёв.

Низкий коэффициент пропускания света, поляризованого вдоль наведенной 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 (см. рис. V.4)

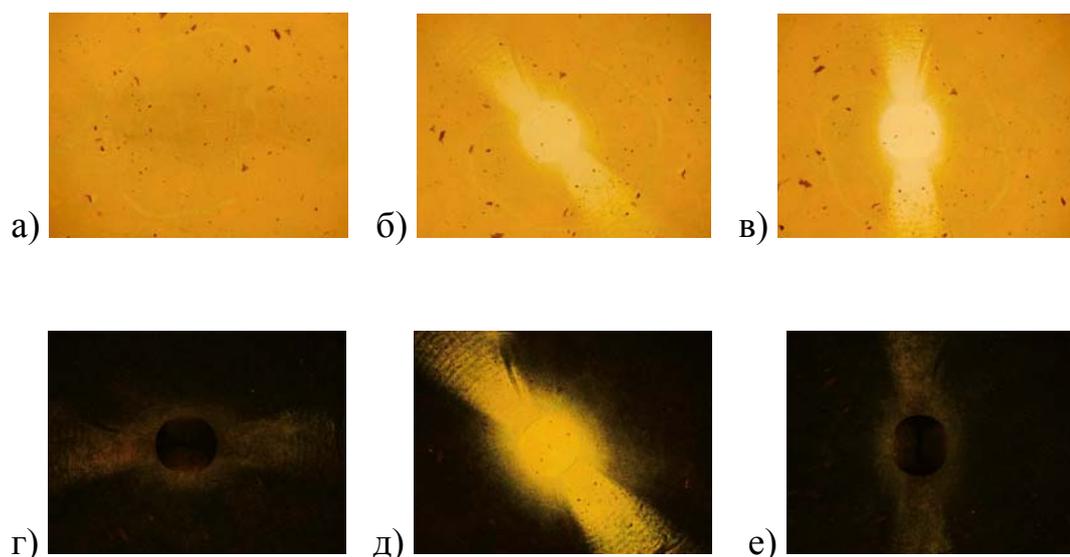


Рис. V.4 К иллюстрации эффекта фотоиндуцированной анизотропии. а)-в) фотографии засвеченной области для оптической оси, ориентированной под углом 0° , 45° и 90° по отношению к оси поляризатора; фотографии засвеченной области в скрещенных поляризаторах под углом 0° , 45° и 90° к оптической оси.

Преимущественное направление молекулярных осцилляторов после наведения анизотропии формирует оптическую ось в подсистеме азокрасителя. Вдоль этого направления поглощение молекулярной системы азокрасителя увеличивается. Для света, поляризованного вдоль оптической оси, в силу принципа Крамерса-Кронига также увеличивается и коэффициент преломления на длинноволновом краю полосы поглощения.

Таким образом, разность коэффициентов преломления для света, поляризованного вдоль оптической оси, между подсистемами азокрасителя и сегнетоэлектрического полимера становится существенно больше (~ 0.3), чем в гетероструктуре до наведения ФОА. 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, вплоть до её почти полного исчезновения.

Эффект усиления и подавления фотонной зоны для разных поляризаций после наведения ФОА также ярко выражен и в ЛБ-гетероструктуре, включающей лишь 4 пары слоёв сегнетоэлектрика и азокрасителя, рис. V.5.

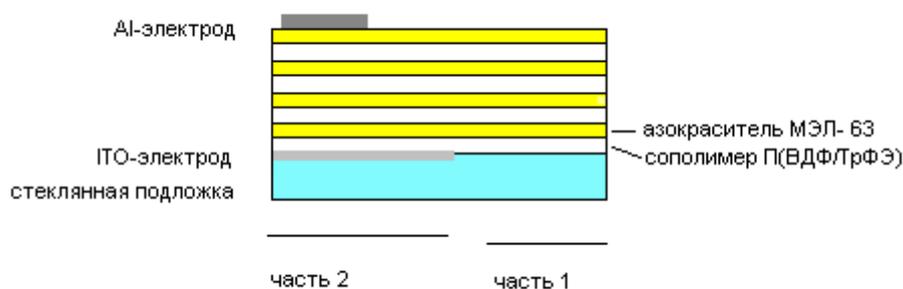


Рис. V.5 Схема экспериментального образца для оптических и оптоэлектрических измерений.

В данном случае образец приготавливался с целью изучения как спектральных изменений после наведения ФОА, так и изучения его электрооптических свойств.

Образец в данном случае состоял из двух частей. Первая часть (рис. V.5, часть 1) - это гетероструктура на стекле. Вторая часть (рис. V.5, часть 2) включает ту же гетероструктуру, но между электродами из Al и ITO. Результаты, относящиеся ко второй части образца будут рассмотрены ниже - в разделе V.2. Здесь мы рассмотрим результаты спектральных исследований, относящихся к первой части этого образца.

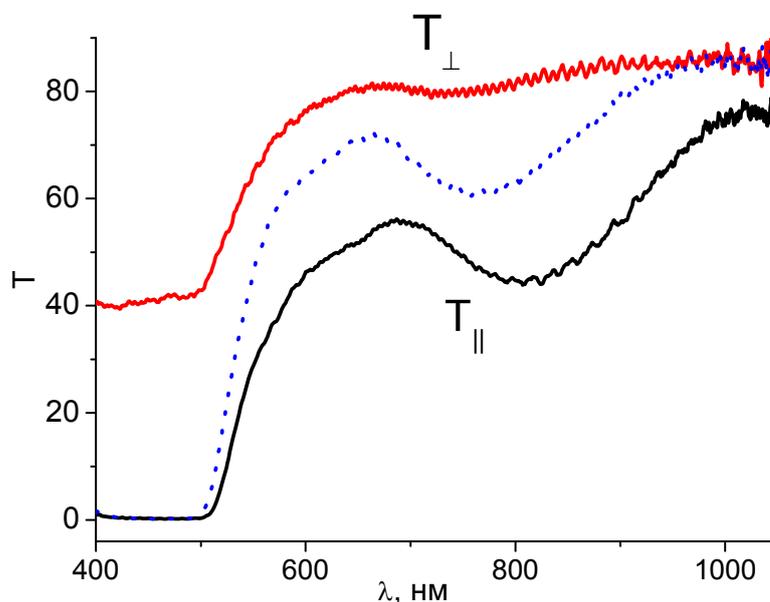


Рис. V.6 Поляризационные спектры пропускания $T(\lambda)$ фотонной ЛБ гетероструктуры из 4 пар мультислоёв, для поляризации параллельно (T_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp}) наведённой оптической оси. Пунктиром обозначен спектр пропускания в гетероструктуре до наведения анизотропии.

Наведение оптической анизотропии осуществлялось на установке описанной выше (рис.V.1) с использованием полупроводникового лазера, излучающего на длине волны 445 нм. При пучке с характерным сечением ~ 0.01 мм² и оптической мощности ~ 0.1 Вт наведение максимальной оптической анизотропии достигалось в течение двух минут. Факт достижения насыщения

подтверждался с помощью измерения наведённого двулучепреломления, которое достигало значения $\Delta n \approx 0.25$ в спектральном диапазоне 580 - 650 нм.

Из рис. V.6 видно, как меняются оптические свойства гетероструктуры после наведения анизотропии. Это выражается в том, что в случае поляризации, перпендикулярной наведённой оптической оси, полностью пропадает фотонная стоп-зона, а также собственное поглощение молекул азокрасителя (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. Мы видим также, что за счёт 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 одномерных фотонных гетероструктур с помощью облучения поляризованным светом.

V. 2 Оптоэлектрические эффекты в фотонной гетероструктуре.

Для экспериментального исследования оптоэлектрических свойств изучаемых фотонных гетероструктур использовалась установка, схема которой показана на рис. V.7.

Рассмотрим её основные характеристики. Оптическая часть установки выполнена на базе монохроматора МДР-23. В качестве источника света используются лампа накаливания или водородная лампа (для УФ спектрального диапазона). Для регистрации спектров оптического пропускания или оптической плотности, световой поток модулируется обтюратором. Это позволяет использовать фазочувствительный метод детектирования

оптического сигнала, который обеспечивает высокое отношение сигнал/шум. Чтобы избежать наложения различных дифракционных порядков при сканировании по длинам волн, используются соответствующие оптические фильтры.

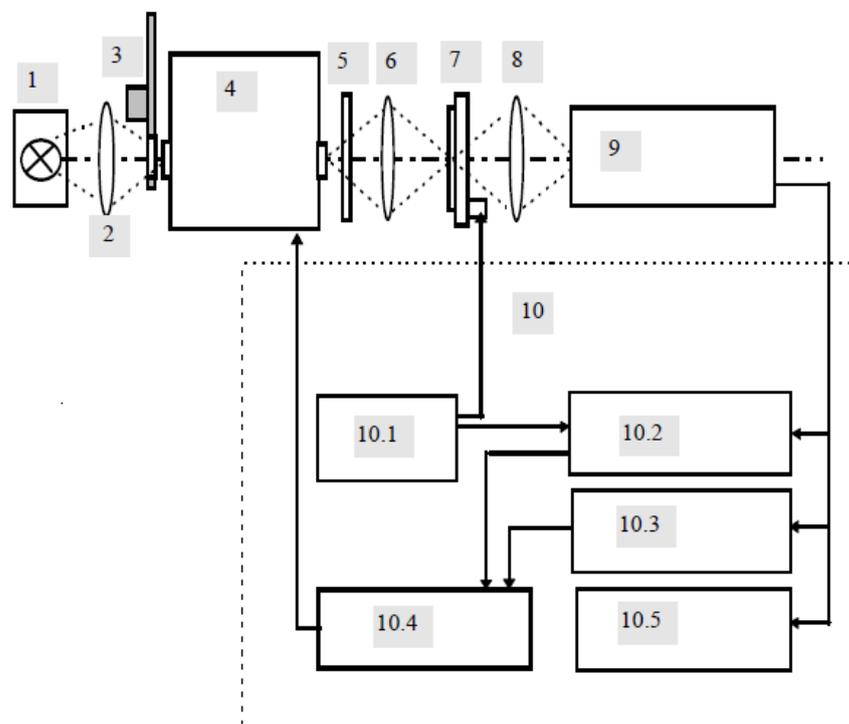


Рис. V.7 Схема экспериментальной установки для оптоэлектрических измерений. 1- источник света (в зависимости от спектрального диапазона используются водородная лампа, или лампа накаливания); 2,6,8 - кварцевые линзы; 3- obtюратор; 4 - монохроматор МДР-23; 5- набор оптических фильтров для устранения высших дифракционных порядков (зависит от используемой дифракционной решетки); 7- держатель образца; 9- фотоприёмник (в зависимости от спектрального диапазона используются ФЭУ, кремниевый фотодиод или фотосопротивление PbS); 10- набор виртуальных электронных приборов: 10.1 - виртуальный функциональный генератор, 10.2 - виртуальный синхронный усилитель, 10.3- виртуальный селективный усилитель и анализатор спектра сигнала, 10.5- виртуальный цифровой осциллограф, 10.4 - виртуальный самописец с контроллером монохроматора.

Регистрирующая и управляющая часть установки включает фотоприёмник, тип которого варьируется в соответствии с исследуемым спектральным диапазоном, а также набор виртуальных приборов. Виртуальные приборы обеспечивают обработку сигналов от фотоприёмника, генерацию напряжения

заданной формы, а также синтезируют управляющие сигналы для шагового двигателя монохроматора.

Для наблюдения формы модулированного обтюратором сигнала используется виртуальный цифровой осциллограф. Фазочувствительное детектирование выполняется с помощью виртуального синхронного детектора (Lock-in amplifier). Наблюдение электрооптического сигнала в условиях высокого фотонного шума возможно и с помощью виртуального анализатора спектра сигналов. Анализатор спектра позволяет в реальном времени просматривать спектральный диапазон электрического сигнала в полосе до 100000 Гц с разрешением в единицы герца. Использование синхронного детектора и анализатора спектров позволяет не только делать прецизионные измерения амплитуд малых сигналов, но и определять наиболее удобный (с точки зрения шума и электрических помех) режим и частотный диапазон для модуляционных измерений оптоэлектрических эффектов. Метод также даёт возможность измерять даже малые оптические плотности (величиной около 0.01), характерные для нескольких мономолекулярных слоёв.

Синхронный детектор является также основным прибором для измерения электрооптических эффектов. Именно характеристики этого прибора определяют в конечном итоге чувствительность установки. Переменное электрическое напряжение синусоидальной формы, синтезированное виртуальным генератором, усиливается с помощью линейного усилителя и прикладывается к образцу. Синхронный сигнал от этого же генератора используется в качестве опорного для синхронного детектирования.

Электрооптический отклик, обусловленный модуляцией интенсивности прошедшего через образец светового потока, регистрируется синхронным детектором одновременно на фундаментальной и удвоенной частоте модулирующего поля. Таким образом, в результате одного сканирования по длинам волн измеряются спектры как линейного, так и квадратичного электрооптического отклика. Данные с синхронного детектора или

селективного усилителя регистрируются в процессе сканирования по длине волны виртуальным самописцем. Само сканирование по длинам волн также управляется от виртуального самописца.

V.2.1 Спектры электрооптического отклика.

Для исследования оптических свойств фотонной гетероструктуры во внешнем электрическом поле был специально приготовлен экспериментальный образец, полученный методом Ленгмюра-Блоджетт и состоящий из 4 пар мультислоёв. Выбор был сделан не случайно. Экспериментальный образец должен был, с одной стороны, обладать явно выраженной фотонной зоной в области (650 - 850) нм, то есть, состоять согласно результатам моделирования 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. V.8а 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. V.8б, 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. Особенности регистрации спектров на разных частотах состоят в следующем.

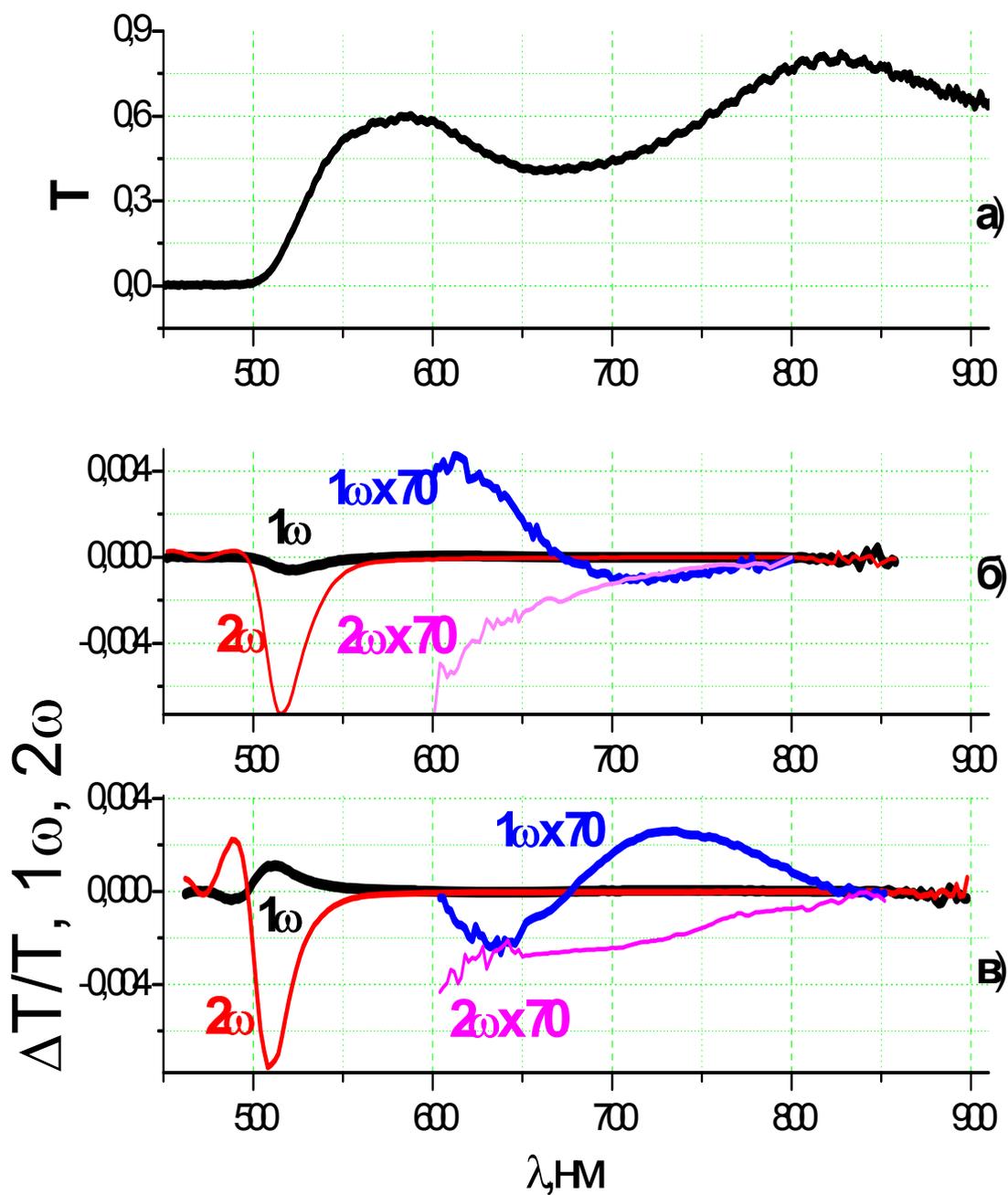


Рис. 5.8 а) Спектр оптического пропускания фотонной ЛБ гетероструктуры толщиной в четыре периода. Спектры электрооптического отклика в свежеприготовленном образце (б) и образца после слабой поляризации -110В (в) на первой (1ω) и второй гармониках (2ω). Также показаны спектры электрооптического отклика в области (600–850) нм в увеличении в 70 раз.

Нами регистрируются малые изменения коэффициента пропускания $\Delta T(\lambda) = T_E(\lambda) - T(\lambda)$, где $T_E(\lambda)$ - спектр пропускания в электрическом поле в зависимости от длины волны λ при фиксированной амплитуде синусоидального электрического напряжения на образце. Эти зависимости изменения коэффициента пропускания, нормированные на спектр оптического пропускания образца без напряжения $T(\lambda)$, называются модуляционными спектрами $\Delta T(\lambda)/T(\lambda)$.

При малых изменениях коэффициента пропускания, обусловленных слабым спектральным сдвигом $d\lambda$ полос поглощения или отражения, модуляционный спектр может быть представлен в виде двух первых членов разложения в ряд Тейлора:

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda) = A \frac{\partial T}{\partial \lambda} d\lambda + B \frac{\partial^2 T}{\partial \lambda^2} (d\lambda)^2 \quad (\text{V.1})$$

Физическая природа эффектов, приводящих к спектральным сдвигам полос, может быть самой разной. Эти сдвиги, например, могут быть обусловлены эффектом Штарка. В этом случае коэффициенты A и B содержат информацию об изменении молекулярной поляризуемости и дипольного момента молекул при их переходе в возбуждённое состояние [31]. В нашем случае, согласно результатам численного моделирования, мы ожидаем возникновение спектрального сдвига полосы селективного отражения благодаря пьезоэлектрическому эффекту в сегнетоэлектрической подсистеме гетероструктуры. С другой стороны, подсистема азокрасителя должна проявлять квадратичный эффект Штарка, обусловленный изменением поляризуемости молекул при переходе в возбужденное состояние [31]. В этом случае в области полосы поглощения азокрасителя модуляционный спектр должен содержать вклад от первого члена в выражении (V.1), то есть пропорциональный первой производной к спектру оптического пропускания. В силу квадратичности эффекта Штарка по полю ($\Delta T/T \sim E^2$) он должен проявляться на удвоенной частоте (2ω) модулирующего поля, так как

$$E^2 \equiv (E_a \sin(\omega t))^2 = \left(\frac{E_a}{2}\right)^2 - \left(\frac{E_a}{2}\right)^2 \cos(2\omega t), \quad (\text{V.2})$$

где E_a - амплитуда переменного поля приложенного к подсистеме азокрасителя.

Однако, так как наша система в целом может быть полярной в силу наличия в гетероструктуре сегнетоэлектрической подсистемы, то в области молекул азокрасителя может существовать внутреннее ("встроенное") постоянное электрическое поле E_{in} . Это поле может быть отличным от нуля даже при одинаковых внешних электродах при условии, что макроскопическая поляризация сегнетоэлектрической подсистемы отлична от нуля. Природа происхождения это поля объяснена в серии работ [31,33-35]. В рамках модели, когда в гетероструктуре предполагается отсутствие свободных зарядов, из условия непрерывности вектора электрической индукции и нулевой разности потенциалов между электродами получается следующее выражение для постоянного встроенного внутреннего поля в области слоёв азокрасителя:

$$E_{in} = \frac{P}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{L_a}{d}\right) \left(\varepsilon_a - (\varepsilon_a - 1) \frac{L_a}{d}\right)^{-1}, \quad (\text{V.3})$$

где P - макроскопическая поляризация сегнетоэлектрической подсистемы, $\varepsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м, L_a - общая толщина слоев азокрасителя, а d - толщина всей гетероструктуры.

Если в пространственных областях расположения слоёв азокрасителя существует постоянное встроенное поле, то квадратичный эффект Штарка должен наблюдаться не только на удвоенной частоте, но и на основной частоте модулирующего поля, так как в этом случае

$$E^2 \equiv (E_{in} + E_a \sin(\omega t))^2 = \frac{E_a^2}{2} + E_{in}^2 + 2E_{in}E_a \sin(\omega t) - \frac{E_a^2}{2} \cos(2\omega t) \quad (\text{V.4})$$

Таким образом, если квадратичный эффект регистрируется на основной частоте, то встроенное поле может быть найдено из отношения измеряемых значений электрооптического эффекта на основной и удвоенной частотах:

$$E_{in} = \frac{E_a}{4} \frac{\Delta T / T(\lambda)|_{\omega, \lambda = \lambda_{max}}}{\Delta T / T(\lambda)|_{2\omega, \lambda = \lambda_{max}}} \quad (V.5)$$

В этом случае, для минимизации погрешности, отношение берётся на длине волны, соответствующей максимуму электрооптического эффекта. В рамках простой "диэлектрической" модели амплитуда внешнего поля E_a определяется выражением:

$$E_a = \frac{U_a}{L_a} = - \frac{U_0}{L_a + L_f \varepsilon_a / \varepsilon_f}, \quad (V.6)$$

где ε_f и L_f соответственно диэлектрическая проницаемость и толщина подсистемы сегнетоэлектрика.

Согласно полученным экспериментальным спектрам 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. Используя соотношения (V.5, V.6) из спектра на рис.V.8б получаем значение встроенного внутреннего поля $E_{in} = 2.4 \times 10^6$ В/м. Это поле обусловлено макроскопической поляризацией сегнетоэлектрической подсистемы и может быть инвертировано реполяризацией сегнетоэлектрических слоев. Спектр, измеренный на основной частоте после такой реполяризации в относительно слабом поле ($U = 110$ В), показан на рис. V.8в. Видно, что электрооптический отклик на основной частоте изменил знак на противоположный тому, который был в свежеприготовленном образце (рис. V.8б). Оценка величины поляризации из соотношения V.3 дает значение $P = 7.3 \times 10^{-5}$ Кл/м². Это значение существенно (на 3 порядка) меньше, чем значение спонтанной поляризации для сегнетоэлектрического сополимера, которое равно ~ 0.08 Кл/м² [62]. Таким образом, если предположить, что встроенное поле не экранируется свободными зарядами, то следует признать, что в подсистеме сегнетоэлектрика имеется лишь пренебрежимо малая

ориентационная упорядоченность молекулярных диполей вдоль нормали к слою, что обуславливает низкое значение макроскопической поляризации. Тем не менее, несмотря на низкую степень макроскопической поляризации, 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, как будет показано ниже, эффект может быть более чем на порядок увеличен после поляризации сегнетоэлектрической подсистемы при более высоких напряженностях электрического поля.

С учётом сказанного, а также принимая во внимание различия в спектральном поведении отклика на основной и удвоенной частотах модулирующего поля, в данной спектральной области эффект следует классифицировать как линейный электрооптический эффект. Максимум эффекта, как и ожидалось, исходя из результатов численного моделирования, имеет место на краю фотонной зоны. Исходя из амплитуды электрооптического отклика, учитывая значение первой производной от спектра пропускания образца на краю фотонной зоны, легко найти спектральный сдвиг:

$$\delta\lambda \cong T|_{\lambda=720} \frac{\Delta T / T|_{\lambda=720}}{\partial T / \partial \lambda|_{\lambda=720}} \cong 1.4 \times 10^{-3} \text{ нм} \quad (\text{V.7})$$

Исходя из четвертьволнового условия I.9 можно оценить соответствующее изменение толщины периода как $\delta d \cong \frac{\delta\lambda}{2n_1} \cong 0.45 \times 10^{-3} \text{ нм}$.

Согласно теоретическим данным, изменение толщины вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта должно составлять $\delta d = dDE_f = 0.6 \text{ нм}$ (где $D \approx 30 \text{ пм/В}$ – коэффициент обратного пьезоэффекта, E_f – поле, действующее в подсистеме сегнетоэлектрика, d – общая толщина гетероструктуры, см. Главу II). Мы видим, что наблюдаемый эффект на три порядка меньше, чем предсказанный теорией. Это отличие можно объяснить низким значением поляризации в подсистеме сополимера. Таким образом, значение δd хорошо

согласуется с нашими модельными представлениями и значением макроскопической поляризации. Как показано в следующем параграфе, эффект может быть значительно усилен при приложении дополнительных начальных поляризующих импульсов внешнего поля.

V.2.2 Переключение электрооптического отклика во внешнем поле.

Целью исследований, изложенных в данном разделе, было изучение возможности переключения между двумя электрически поляризованными состояниями в подсистеме сегнетоэлектрика с помощью поляризующих импульсов электрического поля различной полярности, а также наблюдение влияния этого переключения на электрооптический отклик в области фотонной зоны (см. рис. V.9).

Электрооптический отклик регистрировался на длине волны $\lambda=721$ нм, соответствующей краю фотонной зоны, где сигнал близок к максимальному. Измерялась не только амплитуда, но и знак электрооптического отклика в зависимости от знака подаваемого внешнего импульса.

Из данных на рис. V.9 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.

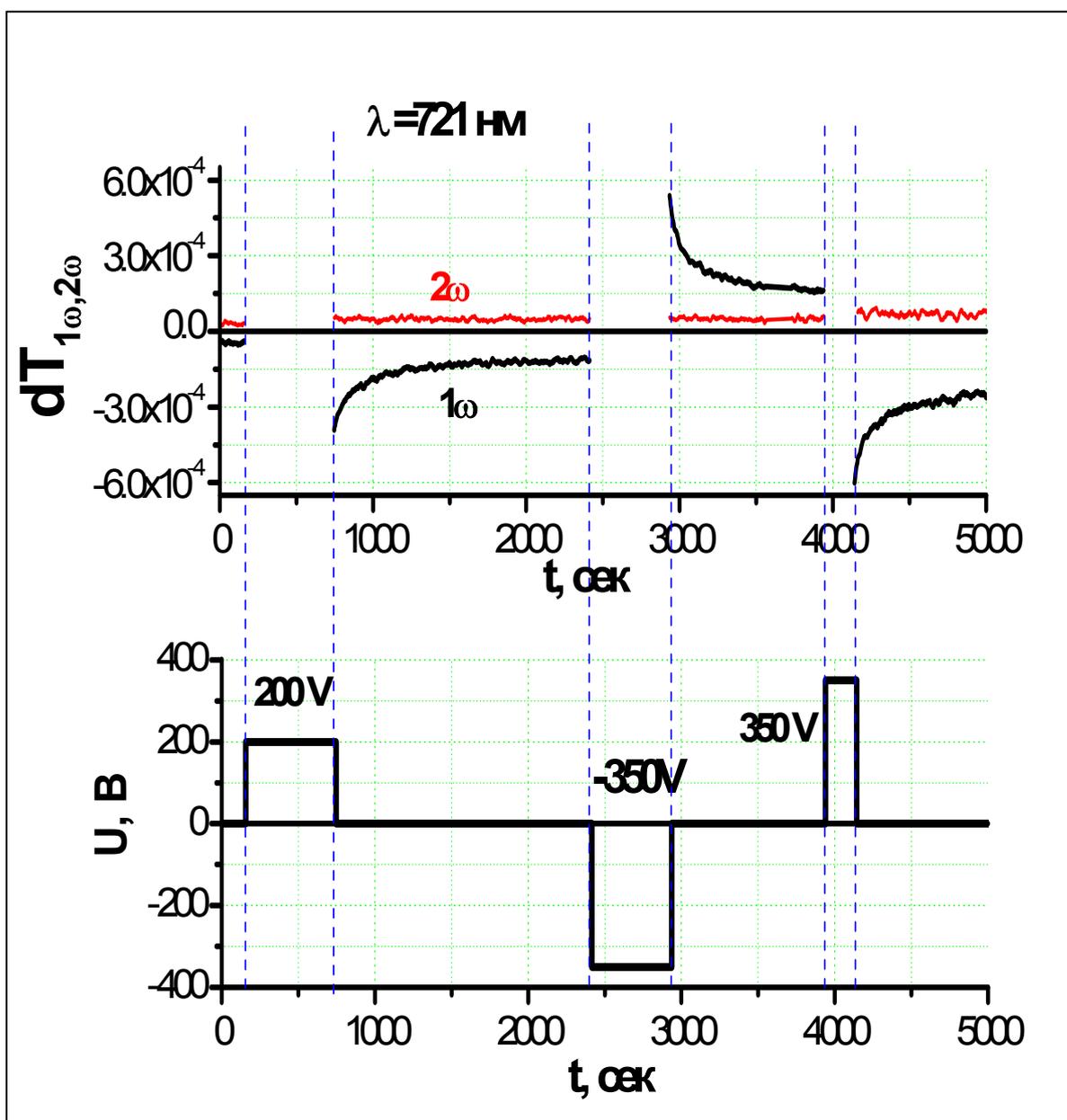


Рис. V.9 Электрооптический отклик фотонной гетероструктуры на длине волны $\lambda=721$ нм после поляризации импульсами электрического поля (внизу).

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 (интервал времени в области 4000 сек), то опять имеет место переключение - сигнал отклика снова становится отрицательным. Непосредственно после снятия внешнего электрического поля электрооптический сигнал имеет максимальную амплитуду, которая релаксирует до величины $|\Delta T/T| \sim 2.5 \times 10^{-4}$.

Релаксация электрооптического отклика, которая наблюдается на основной частоте модулирующего поля (рис. V.9) может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, она может быть связана с экранировкой сегнетоэлектрической поляризации свободными зарядами. Во-вторых - это может быть релаксация наведённой макроскопической поляризации, связанная с недостаточной степенью переключения поляризации сегнетоэлектрической подсистемы во внешнем поле. В последнем случае часть объёма сегнетоэлектрика релаксирует в "старое" состояние, обуславливая меньшее значение результирующей макроскопической поляризации. Если предположить первый механизм релаксации, то из данных на рисунке можно принять время максвелловское релаксации заряда $\tau = 150$ с. Исходя из ёмкости образца ($C = 2$ нФ), легко оценить электрическое сопротивление $R \sim \frac{\tau}{C} \cong 7.6 \times 10^{10}$ Ом и удельное сопротивление $\rho = \frac{RS}{d} \cong 2.6 \times 10^{12}$ Ом·м. Полученное значение удельного сопротивления вполне разумно для достаточно толстых плёнок используемого нами сегнетоэлектрического сополимера. Тем не менее, мы не можем исключать и второй механизм релаксации электрооптического отклика, который связан с ориентационной релаксацией молекулярных диполей сегнетоэлектрического сополимера. Как показано в работах [65, 66], переключение макроскопической поляризации во внешнем поле также может происходить очень медленно - с характерным временем в несколько минут. Очевидно, что прояснение механизма релаксации электрооптического отклика требует дальнейших исследований.

Мы видим также, что после дополнительной поляризации во внешнем электрическом поле эффективность пьезоэлектрического эффекта в рассматриваемой системе значительно увеличивается. Действительно, рассчитав по формуле V.7 соответствующее значение спектрального сдвига $\delta\lambda \cong 2.4 \times 10^{-2}$ нм для электрооптического отклика 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. Тем не менее, это значение все же заметно меньше максимального теоретического значения ~ 0.6 нм, что объясняется неполным сегнетоэлектрическим переключением и, как результат, заметно меньшим значением наведённой в поле остаточной макроскопической поляризации по сравнению со значением спонтанной поляризации в сополимере.

Таким образом, благодаря наведению макроскопической поляризации в сегнетоэлектрической подсистеме гетероструктуры внешним электрическим полем, удаётся значительно усиливать и переключать линейный электрооптический отклик. Завершая данный раздел, хотелось бы отметить, что использование в гетероструктуре сегнетоэлектрических слоёв сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) открывает новые возможности управления фотонной зоной с помощью внешнего электрического поля.

VI. Заключение

В данной работе двумя разными методами, методом Ленгмюра-Блоджетт и методом вакуумного напыления, впервые были созданы и исследованы одномерные фотонные кристаллы на основе двух органических веществ, обладающих уникальными функциональными свойствами: фотоиндуцированной оптической анизотропией и обратным пьезоэффектом.

Подводя итоги этой работы, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено численное моделирование оптических и оптоэлектрических свойств гетероструктур на основе чередующихся слоев 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.

В заключение хочется выразить глубокую благодарность моему научному руководителю, доктору физ.-мат. наук Сергею Петровичу Палто за руководство данной работой, доктору техн. наук Сергею Георгиевичу Юдину и всему замечательному коллективу лаборатории Жидких кристаллов ИК РАН за всестороннюю поддержку.

VII. Список использованной литературы

1. Palto S., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. Ferroelectric Langmuir-Blodgett Films. // *Ferroelectric Lett.*, 1995, 19, p. 65.
2. Palto S., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. Ferroelectric Langmuir-Blodgett films showing bistable switching. // *Europhys. Lett.*, 1996, 34(6), p.465.
3. Юдин С. Г. Полярные ленгмюровские плёнки - получение и свойства. // Диссертация доктора технических наук, Москва, 1995 г..
4. Блинов Л. М., Фридкин В. М., Палто С. П., Буне А. В., Даубен П. А., Дюшарм С. "Двумерные сегнетоэлектрики". // *УФН*, т. 170, с. 247, 2000.
5. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G. and Zlatkin A. Two-Dimensional Ferroelectric Films. // *Nature*, 1998, V. 391, P. 874.
6. Палто С. П., Лотонов А. М., Верховская К. А., Андреев Г. Н., Гаврилова Н. Д. Фазовые переходы и низкочастотная диэлектрическая дисперсия в сегнетоэлектрических плёнках Ленгмюра – Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом // *ЖЭТФ*, 2000, Т. 117, В. 1, С. 342.
7. Sorokin A., Palto S., Blinov L., Fridkin V. and Yudin S. Ultrathin Ferroelectric Langmuir-Blodgett films. // *Mol. Mat.*, 1996, 6, 61.
8. Bune A., Ducharm S., and Fridkin V., Blinov L., Palto S., Petukhova N. and Yudin S. Novel switching phenomena in ferroelectric Langmuir-Blodgett films. // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67 (26), 3975.
9. Palto S. P., Yudin S. G., Germain C., Durand G. Photoinduced Optical Anisotropy In LBFs As A New Method Of Creating Bistable Anchoring Surfaces For Liquid Crystal Orientation. // *J.Phys. II France*, 1995, 5, 133.

10. Козенков В.М., Юдин С.Г., Катышев Е.Г., Палто С.П., Лазарева В.Т., Барачевский В.А. Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в мультислойных ленгмюровских пленках. // Письма в ЖТФ, 1986, **12**, N20, 1265.
11. 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 dipthalocyanine thin films. // Functional Materials 17, №4 (2010), p. 465-469.
12. Johnson G. S., Joannopoulos D. J. Photonic Crystals: The Road from Theory to Practice. // Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
13. Романов Ю. Фотонная схемотехника. // "Компьютерра" №30, 2001г.
14. Yablonovitch E., Gmitter T. J., Leung K. M. Photonic band structure - The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. // Physical Review Letters 1991, v. 67, p. 2295.
15. Parker A. R. 515 million years of structural colour. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2000, V. 2, R15.
16. Miklyaev Y. V., Meisel D. C., Blanco A., von Freymann G., Busch K., Koch W., Enkrich C., Deubel M., Wegener M. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations. // Applied Physics Letters 2003, v. 82, p. 1284.
17. Waterhouse G. I. N., Waterland M. R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization. // Polyhedron 2007, v. 26, p. 356.
18. Su Chen, Zhitang Song, Yang Wang, Duanzheng Yao. Preparation of one-dimensional photonic crystal with variable period by using ultra-high vacuum electron beam evaporation. // Microelectronics Journal, vol. 38, Iss. 2, 2007, p. 282.

19. Kaminska K., Brown T., Beydaghyan G., Robbie K. Vacuum evaporated porous silicon photonic interference filter. // *Applied optics*, Vol. 42, No. 20, 10 July 2003.
20. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. // Москва, Мир, 1981 г.
21. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы. Структура и свойства. // Москва, Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013.
22. Palto S. P., Blinov L. M., Laszarev V. V., Umanskii B. A. and Shtykov N. M. Photonics of Liquid-Crystal Structures: A Review. // *Crystallography Reports*, 2011, vol. 56, №4, p. 622
23. Blinov L. M., Palto S. P. Cholesteric helix: topological problem, photonics and electro-optics. // Invited article; *Liquid Crystals*, 2009, pp.1-11
24. Гайнутдинов И. С., Несмелов Е. А., Михайлов А. В., Иванов В. П., Абзалова Г. И. Свойства и методы получения интерференционных покрытий для оптического приборостроения. // ФЭН, Казань, 2003г.
25. Kogelnik H., Shank C. V. Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback Lasers. // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. P. 2327.
26. Kopp V. I., Zhang Z.-Q., Genack A. Z. Lasing in chiral photonic structures. // *Progress in Quantum Electronics*, 2000, V. 327, P. 369.
27. Bendickson J. M., Dowling J. P., Scalora M. Analytic expressions for the electromagnetic mode density in finite one – dimensional photonic band-gap structures. // *Phys. Rev. E* 1996, V. 53, P. 4107.
28. Palto S. P. Chapter 8. // "Liquid Crystal Microlasers". Eds: L.M. Blinov & R. Bartolino, Kerala. India. Transworld Research Network, 2010.
29. 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

30. Кочервинский В. В. Структурные аспекты в электрофизических свойствах фторсодержащих гибкоцепных кристаллизующихся полимеров. // Диссертация доктора физико-математических наук. Москва, 2003 г.
31. Палто С. П.. Эффекты молекулярного поля в плёнках Ленгмюра-Блоджетт: оптика и Штарк-спектроскопия. // Диссертация доктора физико-математических наук. Москва, 1998 г.
32. Schönhoff M. Photoreorientierung an Azobenzolen in Langmuir-Blodgett-Schichten. // Dissertation zur Erlangung des Grades "Doktor der Naturwissenschaften" am Fachbereich Physik der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz, Mainz, August 1994.
33. Palto S. P., Blinov L. M., Yudin S. G., Grever G., Schönhoff M. and Lösche M. Photoinduced optical anisotropy in organic molecular films controlled by an electric field. // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 202. P. 308.
34. Palto S. P., Durand G. Friction Model Of Photoinduced Reorientation Of Optical Axis In Photooriented Langmuir-Blodgett Films. // J.Phys. II France, 1995, 5, p.963.
35. de Gennes P.G. Physics of Liquid Crystals. // Clarendon, Oxford, 1974.
36. Кузнецова Н. И. Диэлектрические и оптические свойства сегнетоэлектрических полимерных плёнок. // Диссертация кандидата физико-математических наук, Москва, ИК РАН, 2002 г.
37. Палто С. П., Драгинда Ю. А. Фотонные гетероструктуры со свойствами сегнетоэлектриков и поляризаторов света. // Кристаллография, 2010. Т. 55. № 6. С. 1137.
38. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. // Москва, Наука, 1970 г.
39. Azzam R. M. A., Bashara N. M. Ellipsometry and polarized Light. // North-Holland, Amsterdam, 1977.
40. Jones R. C., New calculus for the treatment of optical systems. // J. Opt. Soc. Amer., 1941, v. 31, p. 488; 1948, V. 38, p. 671; 1956, v. 46, p. 126.

41. Berreman D.W. Optics in stratified and anisotropic media: 4x4 matrix formulation. // J. Opt. Soc. Am. 62, 502-510 (1972).
42. Палто С.П. Алгоритм решения оптической задачи для слоистых анизотропных сред. // ЖЭТФ. 2001. Т.119. С. 638.
43. Korn G. A. and Korn T. M. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers. // McGraw-Hill, New York, 1961; Наука, Москва, 1973.
44. Cuypers F., Pauwels H. Eigenvalues of Propagation through Liquid Crystals. // Liq. Cryst. 3, 1157, 1988.
45. Allia P., Arlone M., Oldano C., Trossi L. On the Approximate Methods for Linear Optics of Liquid Crystals. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 179, 253, 1990.
46. Papanek J., Martinot-Lagarde Ph. Nematic Order Melting on Rough Surfaces Measured by Surface Plasmon Resonance. // J. Phys. II France 6, Nr 2, 205, 1996
47. Flannery W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing. // 2nd ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, p. 365, 1992
48. Ralston A., Rabinowitz P. § 8.9-8.13 in A First Course in Numerical Analysis. // 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1978.
49. Константинова А. Ф., Филиппов В. В., Палто С. П., и др. Исследование оптических свойств кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{Nd}^{3+}$ с учётом поглощения. // Кристаллография, 2007, Т. 52, N 6, С. 1114.
50. Scalora M., Fogel I., Bendickson J. M., Tocci M. D., Blömer M. J., Bowden Ch. M., Dowling J. P. Spontaneous emission and nonlinear effects in photonic bandgap materials. // Pure Appl. Opt. 7, 1998, p. 393.
51. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 1848.
52. Fromherz P. Instrumentation for Handling Monomolecular Films at an Air-Water Interface. // Rev. Sci. Instrum., 1975, 46, N10, 1380.

53. Holcroft B., Petty M.C., Roberts G.G., Russel G. J. A Langmuir trough for the production of organic super lattices. // *Thin Sol.Films*, 1985, 134, 83.
54. Yudin S. G., Palto S. P., Khavrichev V. A., Mironenko S. V. and Barnik M. I. Equipment for the preparation of polar and heterogeneous Langmuir-Blodgett films. // *Thin Sol. Films* 1992, 210/211, 46.
55. Блинов Л. М. Физические свойства и применение лэнгмюровских мономеров и мультимолекулярных структур. // *Успехи химии*, 1983, **52**, 1263.
56. Bodhane S. P., Shirodkar V. S. Change in crystallinity of poly(vinylidene fluoride) due to thermal evaporation. // *J. Applied Polymer Science*, 1997, V.64, P.225.
57. Bodhane S.P., V.S. Shirodkar V.S. Space-charge-limited conduction in vacuum-deposited PVDF films. // *J. Applied Polymer Science*, 1999, V.74, P. 1374.
58. Вайтенков А. И., Коваленко О. Е. Изготовление пьезо- и пирочувствительных плёнок поливинилденфторида вакуумным испарением в электрическом поле. // *ЖТФ*, 1998, Т.68, №12, С.101.
59. Jaewu Choi E., Morikawa E., Ducharme S., Dowben P. A. Comparison of crystalline thin poly(vinylidene (70%)-trifluoroethylene (30%)) copolymer films with short chain poly(vinylidene fluoride) films. // *Materials Letters*, 59, 2005, P. 3599.
60. 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.
61. Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G. Viscoelastic model for polarization switching in soft organic ferroelectrics. // *Physical Review B*, 2010, V.82, 134122.

62. 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.
63. Гладкий В. В., Кириков В. А., Нехлюдов С. В., Волк Т. Р., Ивлева Л. И. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксатора. // Письма ЖЭТФ, 2000, Т.71, С.38.
64. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. // Phase Transitions, 1989, V.18, P.143.
65. S. Palto, L. Blinov, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, S. Yudin. Ferroelectric Langmuir-Blodgett films showing bistable switching. // Europhys. Lett., 34(6), 1996, p. 465.
66. A. R. Geivandov, S. P. Palto, S. G. Yudin and L. M. Blinov. Switching time dispersion and bistable states in Langmuir – Blodgett ferroelectric films. // ЖЭТФ 2004, V. 99, №1, p. 83