

ГЕНЕРАЦИЯ ОТРАЖЕННОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ И ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ В ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

О.А.Ахципетров, В.В.Верета¹⁾, Л.И.Дайхин¹⁾, А.В.Ермушев³⁾,
М.Д.Леви¹⁾, А.В.Петухов²⁾

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
117234, Москва*

¹⁾ *Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР
117071, Москва*

²⁾ *Институт кристаллографии АН СССР
117333, Москва*

³⁾ *Троицкий инновационный научно-исследовательский технологический институт
142092, Троицк, Московской обл.*

Поступила в редакцию 26 июня 1991 г.

Впервые наблюдалась генерация второй гармоники (ВГ) при отражении света от проводящих полимерных пленок. Обнаружены значительные изменения нелинейно-оптических свойств пленок в области перехода диэлектрик - металл.

Проводящие полимерные пленки привлекают значительное внимание из-за резкого изменения их электронной проводимости в процессе допирования (легирования). В результате допирования электронная проводимость полимера значительно (вплоть до 14 порядков) возрастает и может достигать в случае полиацетилена величины порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В настоящей работе впервые исследуются *in situ* нелинейно-оптические свойства полианилиновой пленки. Электронная структура, электрические и оптические свойства полианилина интенсивно изучались в последние десять лет, однако интерес к его нелинейно-оптическим свойствам появился лишь в самое последнее время.

Для исследования поверхностей и тонких пленок все более широкое применение находит метод генерации отраженной второй гармоники (ВГ). Генерация ВГ чувствительна к адсорбции на поверхности молекул и ионов при субмонослойных покрытиях², микронеоднородности поверхности³ и др. параметрам поверхностного слоя. Методом генерации второй гармоники была исследована структура и упаковка слоев в лентчуровских, жидко-кристаллических и др. тонких пленках, а также изменение их свойств при электростатическом и оптическом воздействии⁴⁻⁶. Генерация второй гармоники исследовалась нами впервые для полимерных пленок анилина в области редокс-перехода полианилина из состояния изолятора (лейкоэмеральдина) в проводящее состояние (эмеральдин-соль).

Полианилиновая пленка наносилась на поверхность платинового электрода по методике, описанной в⁷. Генерация ВГ наблюдалась при отражении излучения импульсного YAC: Nd³⁺-лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 10 - 15 нс, частотой повторения 12,5 Гц и плотностью энергии в импульсе $\sim 25 \text{ мДж/см}^2$. Система регистрации излучения отраженной второй гармоники аналогична описанной в⁸.

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$, отраженной от полианилиновой пленки толщиной 500 - 1000 Å, от скачка потенциала φ на границе платина/электролит. В области $\varphi < + 0,2 \text{ В}$ полимер находится в непроводящем состоянии (лейкоэмеральдин) и интенсивность ВГ мала. В окрестности $\varphi = + 0,2 \text{ В}$ происходит переход полимера в

состояние эмеральдина-соли, сопровождающийся появлением прыжковой электронной проводимости ⁹. Одновременно наблюдается резкое возрастание интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$.

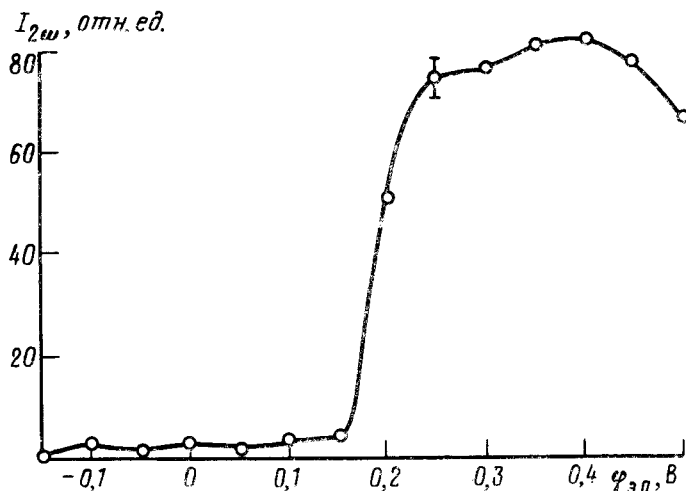


Рис. 1. Интенсивность второй гармоники $I_{2\omega}$ отраженной от полианилиновой пленки, как функция скачка потенциала φ на границе платина/электролит

Этот эффект может быть обусловлен двумя причинами. Во-первых, известно, что в полимерных пленках в окрестности перехода диэлектрик - металл происходят значительные изменения их электронной структуры, оптического спектра и других свойств. В частности, они обладают сильно выраженным эффектом электрохромизма: в проводящем состоянии в них появляются центры окраски, приводящие к значительным изменениям в электронном спектре для оптического диапазона ¹⁰. Появление новых полос поглощения может приводить к увеличению интенсивности нелинейно-оптического отклика за счет перехода процесса генерации второй гармоники в резонансный режим (такое проявление электрохромизма в нелинейной оптике может быть названо нелинейно-оптическим электрохромизмом по аналогии с нелинейно-оптическим фотохромизмом, наблюдавшимся в ⁶). Во-вторых, обнаруженное резкое возрастание интенсивности ВГ $L_{2\omega}$ в окрестности перехода может быть связано и с изменением симметрии полимера: если в непроводящем состоянии полимер имеет центросимметричную структуру, то генерация второй гармоники обусловлена только квадрупольными механизмами и ее интенсивность мала. При нарушении инверсионной симметрии, которое может иметь место в состоянии эмеральдин-соль, появится дипольный вклад в излучение ВГ, существенно превышающий квадрупольный.

Генерация второй гармоники исследовалась также в пленках с различной толщиной d . При выращивании полианилиновой пленки методом циклического изменения потенциала, ее толщина d возрастает пропорционально квадрату числа циклов сканирования N : $d \sim N^2$ ¹¹. Зависимость от N^2 интенсивности ВГ $I_{2\omega}$ при отражении от пленки в проводящем состоянии приведена на рис. 2. При малых толщинах пленки величина $I_{2\omega}$ должна быть пропорциональна

квадрату ее толщины, так что $I_{2\omega} \sim N^4$. На вставке к рис. 2 показана зависимость $\ln I_{2\omega}$ от $\ln N$ при $N < 15$. Аппроксимация экспериментальной зависимости линейной функцией методом наименьших квадратов дает значение тангенса угла наклона прямой, равное 3,8, что достаточно хорошо согласуется с зависимостью $I_{2\omega} \sim N^4$ и подтверждает линейное возрастание скорости роста толщины пленки при увеличении N . При $N \gtrsim 15$ интенсивность ВГ $I_{2\omega}$, достигнув своего максимального значения, начинает уменьшаться. Падение интенсивности $I_{2\omega}$ обусловлено, по-видимому как поглощением в объеме пленки, так и centrosymmetrichной структурой пленки, выращенной при $N \gtrsim 15$. Такое изменение симметрии выращиваемого полимера может быть связано с разориентацией полимерных цепей по мере их роста¹².

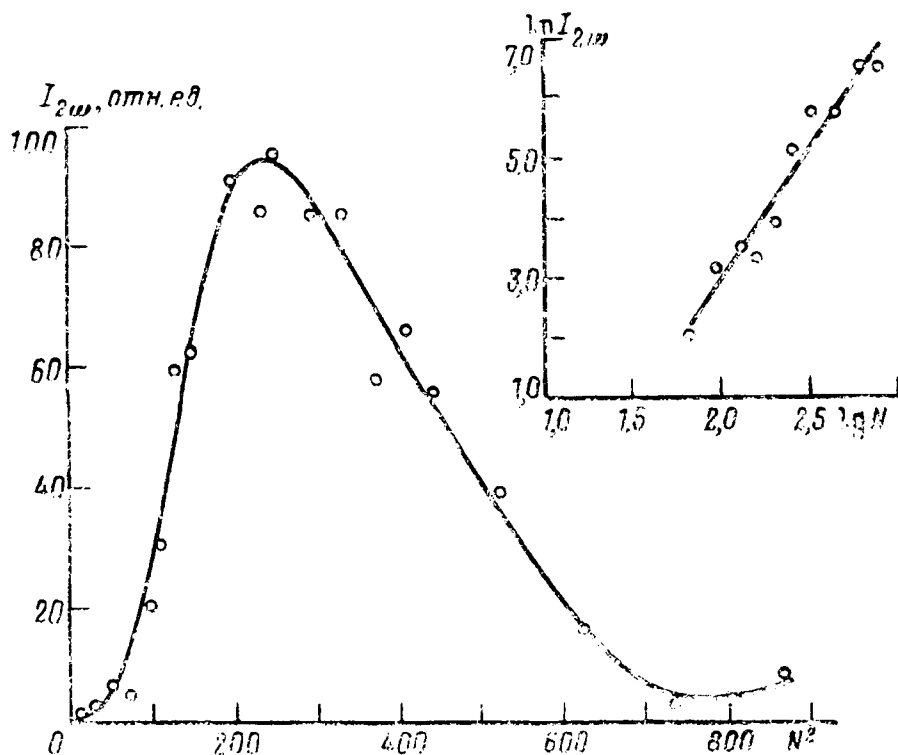


Рис. 2. Зависимость $I_{2\omega}$ от квадрата числа циклов полимеризации N^2 . На вставке показана зависимость $I_{2\omega}(N)$ в логарифмическом масштабе

Таким образом, в настоящей работе впервые наблюдалась генерация второй гармоники при отражении света от проводящей полимерной пленки. Нелинейно-оптические свойства пленки полианилина значительно изменяются в окрестности перехода диэлектрик - металл, что может быть связано как с явлением нелинейно-оптического электрохромизма, так и с изменением симметрии пленки. Исследованная при различных толщинах d пленки полианилина генерация ВГ подтверждает линейное возрастание скорости роста $d(N+1) - d(N)$ при увеличении числа циклов N полимеризации для $N < 15$. Полученные результаты показывают, что применение нелинейно-оптических методов может оказаться эффективным средством изучения полимерных пленок и синтетических металлов.

Авторы выражают свою благодарность Келдышу Л.В. за помощь в организации настоящей работы и полезные замечания.

1. Naarman H., Theophilou N. Synth. Met., 1987. 22. 1.

2. Chen C.K., Heinz T.F., Ricard D., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett., 1981. 46. 1010; Tom H.W.K., Mate C.M., Zhu X.D. et al. ibid. 1984. 52. 348.

3. Акципетров О.А., Кулюк Л.Л., Петухов А.В. и др. Письма в ЖТФ, 1986, 12, 1345; Aktsipetrov O.A., Nikulin A.A., Rapov V.I. et al. Solid State Commun., 1990, 76, 55.
4. Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Мишина Е.Д., Новак В.Р. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 175; Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Баранова И.М. и др. ЖЭТФ, 1985, 89, 911.
5. Chen W., Feller M.B., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett., 1989, 63, 4665.
6. Акципетров О.А., Ахмедиев Н.Н., Всеволодов Н.Н. и др. ДАН СССР, 1987, 293, 592.
7. Zotti G., Gattarin S., Comisso V. J. Electroanal. Chem., 1988, 239, 387.
8. Акципетров О.А., Бартенев В.Я., Мишина Е.Д., Петухов А.В. Квантовая электроника. 1983, 10, 1113.
9. Travers J.P., Chroboezek J., Devreux F. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 121, 195.
10. Cushman R.J., Mc Manus P., Yang S.C. J. Electroanal. Chem., 1986, 231, 335.
11. Zotti G., Cattarin S., Comisso V. J. Electroanal. Chem., 1987, 235, 259.
12. Konig U., Schultze J.W. J. Electroanal. Chem., 1988, 242, 243.