

P60

**Ewa ŚLIWIŃSKA<sup>a</sup>, Toby MEYER<sup>b</sup> i Klaus MEERHOLZ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Physical Chemistry, University of Cologne D-50939 Cologne, Luxemburger Str. 116, Germany*

<sup>b</sup> *Solaronix SA, CH-1170 Aubonne, Rue de L'Ouriette 129, Switzerland*

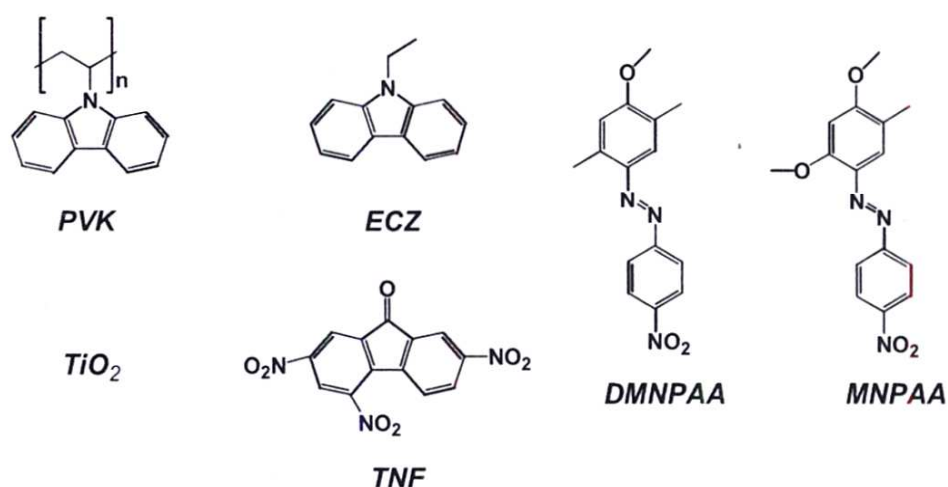
## **Nowe materiały fotorefrakcyjne oparte na nieorganicznych nanocząstkach TiO<sub>2</sub> zdeponowanych w organicznej matrycy PVK**

### **Wprowadzenie**

Organiczne materiały fotorefrakcyjne (PR) dzięki swoim unikatowym właściwościom stały się w ostatnich latach obiektem rosnącego zainteresowania [1]. Pośród nich najczęściej badaną grupę stanowią materiały, w których głównym składnikiem jest fotoprzewodzący poli(9-winylokarbazol) – PVK. Pozostałymi komponentami są: stanowiące o właściwościach elektrooptycznych chromofory oraz substancje obniżające temperaturę przejścia szklanego T<sub>g</sub> analizowanych układów (tzw. plastyfikatory). Dotychczasowe badania organicznych materiałów fotorefrakcyjnych wiązały się z optymalizacją trzech podstawowych składników kompozytu: polimeru fotoprzewodzącego, chromoforów lub plastyfikatorów [2-4]. Innym sposobem prowadzącym do uzyskania lepszych właściwości materiałów fotorefrakcyjnych jest odpowiednie zestawienie polimer fotoprzewodzący – sensybilizator. Niniejsze opracowanie przedstawia wyniki badań właściwości nowej klasy materiałów fotorefrakcyjnych składających się z sensybilizatora: nieorganicznych nanocząstek TiO<sub>2</sub> wbudowanych w amorficzną organiczną matrycę poli(9-winylokarbazolu). Pomysł wykorzystania dwutlenku tytanu jako sensybilizatora w fotorefrakcyjnych kompozytach polimerowych wiązał się z dobrymi właściwościami jego nanocząstek w bateriach słonecznych Grätzela [5].

### **Część eksperymentalna**

Wzory strukturalne komponentów zaprojektowanych materiałów fotorefrakcyjnych przedstawiono na rys. 1. Wszystkie składniki w celu zmieszania rozpuszczono w dichlorometanie. Powstały w ten sposób kompozyt po odparo-



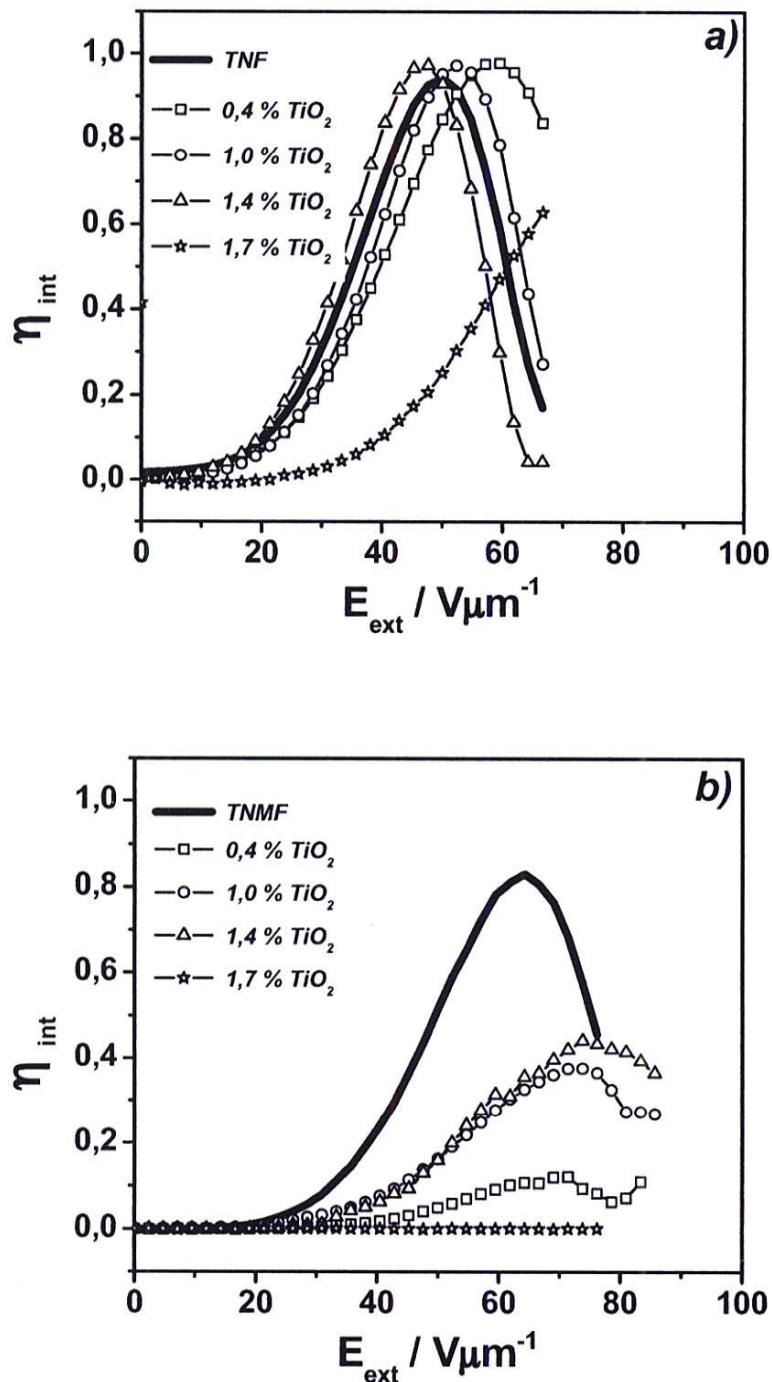
**Rys. 1.** Wzory strukturalne komponentów badanych układów fotorefrakcyjnych

waniu rozpuszczalnika umieszczono w podwyższonej temperaturze między dwiema płytkami szklanymi pokrytymi warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO). Grubość warstwy aktywnej próbek ustalono za pomocą szklanych kulek o średnicy 105  $\mu\text{m}$ . Badania porównawcze właściwości fotorefrakcyjnych tradycyjnych materiałów organicznych sensybilizowanych 2,4,7-trinitro-9-fluorenonem (TNF) i 2,4,7-trinitro-9-fluorenonemalononitrylem (TNFM) oraz nowych układów hybrydowych PVK - TiO<sub>2</sub> przeprowadzono w eksperymencie zdegenerowanego mieszania czterech fal (DFWM) dla długości fali: 633 i 830 nm. Obejmowały one pomiary statyczne i dynamiczne. Dodatkowo wykonano pomiary widm UV-Vis, pomiary fotoprądu oraz zdjęcia TEM analizowanych kompozytów, umożliwiając wgląd w ich właściwości.

## Wyniki i dyskusja

### Pomiary statyczne

W nowych układach mierzono wydajność dyfrakcji  $\eta_{\text{int}}$ . We wszystkich przypadkach  $\eta_{\text{int}}$  wzrasta wraz z przyłożonym polem elektrycznym  $E_{\text{ext}}$  i osiąga maximum dla charakterystycznej wartości  $E(\eta_{\text{max}})$ .  $E(\eta_{\text{max}})$  jest dogodnym parametrem charakteryzującym właściwości fotorefrakcyjne: im niższe  $E(\eta_{\text{max}})$ , tym lepsze właściwości posiada analizowany materiał [6]. Rys. 2 przedstawia zależność  $E(\eta_{\text{max}})$  od zawartości nanocząstek TiO<sub>2</sub> dla nowych materiałów i materiałów odniesienia: (a): TNF, 633 nm oraz (b): TNFM, 830 nm. Wyniki pomiarów wskazują jednoznacznie, że nowe materiały hybrydowe PVK - TiO<sub>2</sub> posiadają zdecydowanie lepsze właściwości fotorefrakcyjne dla 633 nm. Spośród nich najniższą wartość  $E(\eta_{\text{max}}) = 45,25 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  osiągnął materiał z zawartością 1,4% wag. TiO<sub>2</sub>. Okazał się on lepszy nawet w porównaniu z materiałem odniesienia TNF. Mniejszy efekt fotorefrakcji zaobserwowano zarówno



Rys. 2. Zależność wydajności dyfrakcji od zewnętrznego pola elektrycznego w eksperymencie DFWM w 633 (a) i 830 nm (b) w funkcji zawartości nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w matrycy PVK

w kompozytach z zawartością  $\text{TiO}_2$  od 0,4 do 1,0% wag. (ze względu na małą ilość sensybilizatora), jak i w kompozytach z większą zawartością  $\text{TiO}_2$  od 1,7% wag. (z powodu tworzenia dużych aglomeratów pogarszających właściwości optyczne materiałów). Badania właściwości fotoprzewodzących, widma absorpcyjne oraz morfologia materiałów potwierdziły tę interpretację. W przypadku długości fali 830 nm (rys. 2b) najlepszy materiał z zawartością 1,4% wag.  $\text{TiO}_2$  wykazał mniejszą wydajność dyfrakcji i wolniejszą odpowiedź niż standardowy dla tej długości fali materiał TNFM. Przypisano to zmniejszonej zdolności generacji ładunków w 830 nm (niski współczynnik absorpcji  $\alpha$ ).

## Pomiary dynamiczne

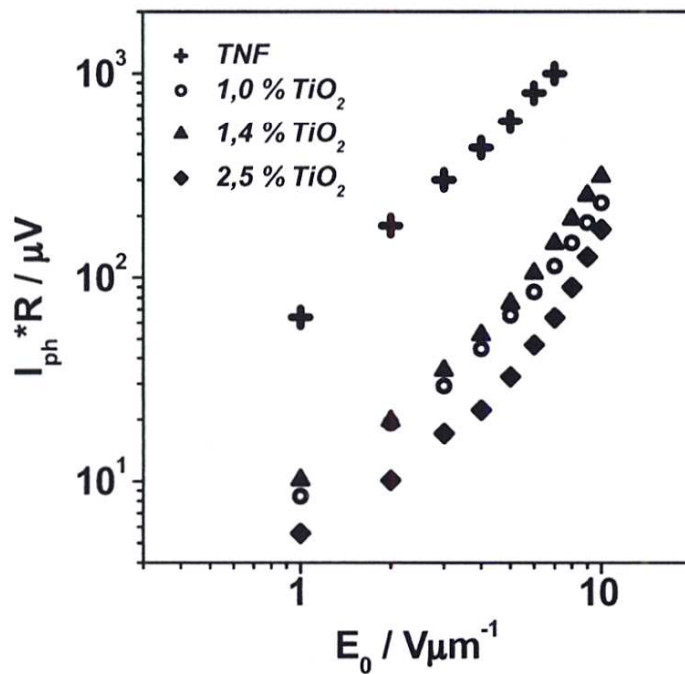
Badanie wydajności dyfrakcji w pomiarach dynamicznych przeprowadzono w celu określenia czasu odpowiedzi materiału, będącego ważnym parametrem decydującym o potencjalnym komercyjnym zastosowaniu materiału. Do analizy wybrano czas potrzebny do osiągnięcia 50% wydajności dyfrakcji tworzenia i mazania siatek dyfrakcyjnych:  $\tau_{50}^r$  (zapis) i  $\tau_{50}^e$  (mazanie). Krzywe eksperymentalne pokazują wyraźny wpływ zawartości nanocząstek na właściwości fotorefrakcyjne nowych materiałów. Zestawienie wyników dynamicznych pomiarów tworzenia i mazania siatek dyfrakcyjnych przedstawia tab. 1. Najkrótszy czas zapisu równy 3,41 s dla długości fali 633 nm wykazał kompozyt z zawartością 1,4% wag.  $\text{TiO}_2$ ; podobnie jak w pomiarach statycznych. W pozostałych materiałach sensybilizowanych  $\text{TiO}_2$  zapis jest dłuższy niż w materiale standardowym TNF. Badania zachowania dynamicznego zaprojektowanych układów PVK –  $\text{TiO}_2$ , podobnie jak wyniki pomiarów statycznych, wykazały że optymalna zawartość nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w matrycy PVK wynosi 1,4% wag. i że nowe materiały PVK –  $\text{TiO}_2$  posiadają lepsze właściwości PR dla 633 nm. W pomiarach dynamicznych w 830 nm obok materiału odniesienia TNFM z kompozytów PVK –  $\text{TiO}_2$  pod uwagę wzięto jedynie materiał domieszkowany 1,4% wag.  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 1.** Czas zapisu ( $\tau_{50}^r$ ) i mazania ( $\tau_{50}^e$ ) 50% wydajności dyfrakcji [s]

Kompozyt	633 nm		830 nm
	$\tau_{50}^r$ / s	$\tau_{50}^e$ / s	$\tau_{50}^r$ / s
TNF	3,56	6,96	-
TNFM	-	-	7,06
0,4 % $\text{TiO}_2$	15,00	3,40	-
1,0 % $\text{TiO}_2$	5,58	3,06	-
1,4 % $\text{TiO}_2$	3,41	1,93	41,00
1,7 % $\text{TiO}_2$	12,51	7,38	-

## Właściwości fotoprzewodzące

Właściwości fotoprzewodzące badano przy natężeniu światła  $82 \text{ mWcm}^{-1}$  i długości fali 633 nm. Fotoprąd  $I_{ph}$  wzrasta liniowo wraz z polem elektrycznym, co zgodne jest z powszechną obserwacją liniowego wzrostu ruchliwości ładunków wraz z polem elektrycznym w kompozytach polimerowych. Materiał odniesienia TNF posiada wyższe fotoprzewodnictwo niż materiały sensybilizowane  $\text{TiO}_2$ . W próbkach z małą zawartością  $\text{TiO}_2$  sygnał fotoprądu był zbyt niski i nie został zarejestrowany przez układ pomiarowy. W materiałach z zawartością nanocząstek  $\text{TiO}_2$  od 1,0 do 1,4% wag. zaobserwowano, że foto-

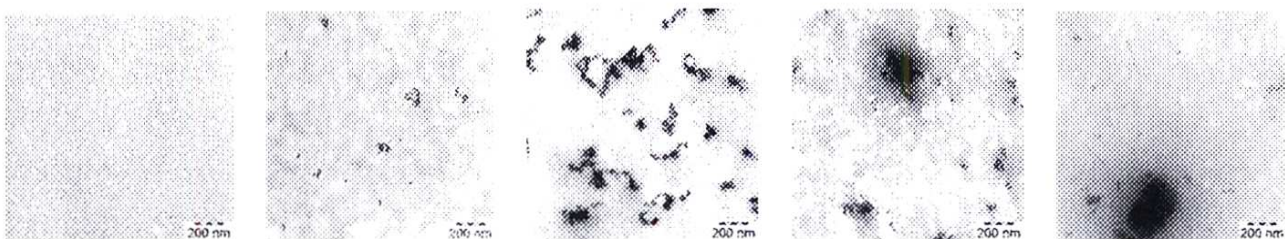


Rys. 3. Pomiar fotoprądu w funkcji pola elektrycznego dla 633 nm

przewodnictwo nie zależy od stężenia nanocząstek TiO<sub>2</sub>. W materiałach powyżej 1,7% wag. TiO<sub>2</sub> sygnał fotoprądu jest mniejszy. Takie zachowanie odzwierciedla sytuację tworzenia aglomeratów TiO<sub>2</sub> w badanych materiałach.

## Mikroskopia tunelowa

Za pomocą mikroskopu tunelowego (TEM) określono kształt, rozmiar i rozkład nanocząstek TiO<sub>2</sub> w badanych kompozytach. Zdjęcia TEM pokazują, że cząstki TiO<sub>2</sub> w matrycy PVK tworzą aglomeraty, których średnica waha się w przedziale od 50 do 200 nm. Rys. 4 przedstawia zdjęcia TEM pięciu nowych kompozytów (powiększenie 125 000 razy). Średnica najmniejszej cząstki TiO<sub>2</sub> wynosiła 0,9 nm. Materiały z niską zawartością TiO<sub>2</sub> (0,4 – 1% wag.) posiadają małą i jednorodnie uporządkowaną aglomerację TiO<sub>2</sub>. Materiały z wyższą zawartością TiO<sub>2</sub> (powyżej 1,7% wag.) tworzą bardzo duże skupiska cząsteczek, które prawdopodobnie wywołują rozproszenie i decydują o gorszych właściwościach fotorefrakcyjnych tych kompozytów.



Rys. 4. Rozkład nanocząstek TiO<sub>2</sub> w wybranych kompozytach PVK – TiO<sub>2</sub> (zawartość TiO<sub>2</sub> od lewej: 0; 0,4; 1,4; 1,7 i 2,5 % wag.)

## Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości nowej klasy fotorefrakcyjnych materiałów hybrydowych zbudowanych z organicznej matrycy PVK i zdeponowanych w niej nieorganicznych nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Przeprowadzono badania porównawcze właściwości PR tradycyjnych materiałów organicznych sensybilizowanych 2,4,7-trinitro-9-fluorenonem (TNF) i 2,4,7-trinitro-9-fluorenonemalononitrylem (TNFM) i nowych układów hybrydowych PVK -  $\text{TiO}_2$ . Wykazano zależność właściwości fotorefrakcyjnych nowych materiałów od zawartości nanocząstek  $\text{TiO}_2$  i ich rozkładu w matrycy PVK. Badania właściwości fotoprzewodzących, widma absorpcyjne oraz morfologia próbek (TEM) potwierdziły tę interpretację. Zaprojektowane nowe układy fotorefrakcyjne (w określonym zakresie stężenia nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w matrycy PVK) w porównaniu do tradycyjnych materiałów sensybilizowanych TNF i TNFM charakteryzują się wyższą wydajnością dyfrakcji i szybszym zapisem. Optymalne stężenie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w matrycy PVK wynosiło 1,4% wag.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana dzięki finansowemu wsparciu ESA (European Space Agency) i DFG (German Research Foundation). Autorzy dziękują dr L. Belkoura z Uniwersytetu w Kolonii (pomiar TEM) oraz dr S. Mansurovej z INAOE w Meksyku (pomiar fotoprzewodnictwa).

## Literatura

1. Meerholz, K., Volodin, B.J., Sandalphon, Kippelen, B., Peyghambarian, N., *Nature*, **371**, 497 (1994).
2. Däubler, Bittner, R., Meerholz, K., Cimrová, V., Neher, D., *Phys. Rev. B*, **61**, 13515 (2000).
3. Mecher, E., Bräuchle, C., Hörhold, H.H., Hummelen, J.C., Meerholz, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1749 (1999).
4. Mecher, E., Gallego-Gómez, F., Tillmann, H., Hörhold, H.H., Hummelen, J.C., Meerholz, K., *Nature*, **418**, 959 (2002).
5. O'Regan, B., Grätzel, M., *Nature*, **353**, 737 (1991).
6. Bittner, R., Däubler, T.K., Neher, D., Meerholz, K., *Adv. Mater.*, **11(2)**, 123 (1999).