

PACS numbers: 42.70.-a, 61.41.+e, 61.43.Dq, 78.20.Fm, 78.66.-w, 82.35.Ej, 82.50.Kx

Порівняння векторного відгуку плівок аморфних халькогенідів та азобензенових полімерів при фотозбудженні

В. П. Іваницький, В. М. Кришеник, В. І. Сабов

Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна, 54,
88000 Ужгород, Україна

Подано порівняльний огляд властивостей полімерів із вмістом азобензенових барвників та аморфних плівок халькогенідів. Проаналізовано значний масив експериментальних даних, що описують різні аспекти фотостимульованих перетворень, які виявляються у змінах оптичних властивостей даних матеріалів. Обговорюються орієнтаційно визначені (анізотропні) зміни при фотозбудженні з акцентуванням основної уваги на виявлених вражаючих збігах і, навпаки, на суттєвих відмінностях у змінах властивостей цих двох видів аморфних середовищ під впливом ініціюючого зміни світлового поляризованого випромінення.

Brief comparative review of properties of azobenzene dye containing polymers and amorphous chalcogenide films is presented. A considerable array of experimental data describing different aspects of photostimulated transformations, which manifest themselves in changes in optical and mechanical properties of these materials, is analyzed. Changes caused by orientation (anisotropy) at photoexcitation are discussed. Prominence is given to detected surprising coincidences and, *vice versa*, essential differences in properties changes of these two types of amorphous media under the action of polarized light.

Проведен сравнительный анализ свойств полимеров, содержащих азобензеновые красители, и аморфных пленок халькогенидов. Обработан значительный массив экспериментальных данных, которые описывают разные аспекты фотостимулированных превращений, проявляющихся в изменении оптических свойств данных материалов. Обсуждаются ориентационно обусловленные (анизотропные) изменения при фотовозбуждении с акцентированием основного внимания на обнаруженных удивительных совпадениях и, наоборот, на существенных различиях в изменениях свойств этих двух видов аморфных сред под воздействием иницирующего изменения светового поляризованного излучения.

Ключові слова: азобензеновмісні аморфні полімери, халькогеніди, двоприменеве заломлення, фотостимульовані перетворення.

(Отримано 19 лютого 2008 р.)

1. ВСТУП

Поведінка фоточутливих аморфних плівок халькогенідів (АПХ) та азобензенових полімерів (АП) детально проаналізована у серії оглядових робіт [1–5] і [6–8] відповідно. При ознайомленні з ними звертає на себе увагу повністю незалежна аналіза результатів однотипних досліджень цих двох видів матеріалів. Одночасно простежуються настільки чіткі кореляції їх поведінки, що доречно припустити існування структурно обумовлених спільних внутрішніх передумов, якими такі кореляції визначаються. В даній роботі зроблено спробу віднайти ті об'єднуючі керуючі мотиви перетворень, які й забезпечують однотипність динаміки стимульованих змін основних властивостей АПХ та АП. На першому етапі аналізу предметом розгляду є результати досліджень фотостимульованого реверсивного двопроменевого заломлення [9–15] та дихроїзму [16–17].

Основна мета роботи полягає не просто в оцінці досить значного об'єму експериментальних та теоретичних результатів. Більш важливим є виявлення загальних деталей внутрішнього механізму фотоперетворень, в яких виявляється чутливість згаданих речовин до поляризаційного стану світлових хвиль. Відповідні ефекти відносяться до векторного (просторово анізотропного) відгуку твердотілого середовища при його резонансних взаємодіях з полем оптичного випромінення. Дані фотостимульовані перетворення виявляють родинну взаємопов'язаність та взаємозалежність різноманітних змін, які зазвичай трактуються як окремі незалежні вияви фотоструктурного та фотомеханічного відгуків. При аналізі таких процесів основну увагу зосереджено нами на тих структурних трансформаціях, які задають інтегральну спрямованість і визначають динаміку одночасних змін структурних, механічних та оптичних властивостей.

Намагаючись зберегти максимальну коректність у проведенні порівняльної аналізи, надалі свідомо обмежимо коло розглядуваних матеріалів добре відомими «класичними» об'єктами досліджень, як то стабілізовані протягом кількох діб витримки [11] аморфні плівки бінарних халькогенідних систем As–S(Se) та некристалічні полімери типу pDR1M. В останньому випадку азо-ароматичні Disperse Red (DR1) хромофори хемічно ув'язуються в матриці поліметилакрилату (PMMA).

Відзначимо, що обидва взяті до аналізу типи фоточутливих середовищ вирізняє реальна перспектива практичних застосувань, найперше в якості активних компонент для реверсивного оптичного запису та субмікронної літографії, де ключовою стає реалізація переваг нанотехнологічних прийомів, а також при розробленні оп-

тичних перемикачів, нелінійних оптичних пристроїв, дифракційних оптичних елементів, планарних інтегрально-оптичних схем.

2. ОПТИЧНІ ВЕКТОРНІ ЕФЕКТИ В АМОΡФНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ЇХ ЗАГАЛЬНА СТРУКТУРНА ОСНОВА

Перше повідомлення про оптично анізотропні ефекти у зазначених матеріалах з'явилося у 1977 р., коли було продемонстровано появу стимульованого двопробеневого заломлення в аморфних плівках As_2S_3 під впливом лінійно поляризованого світлового випромінювання [9]. В даній роботі виявили негативне фотонаведене двопробеневе заломлення $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$ з величиною $\Delta n \sim -2 \cdot 10^{-3}$, де n_{\parallel} і n_{\perp} — показники заломлення плівки в напрямках, паралельному й перпендикулярному до електричного вектора ініціюючих зміни лінійно поляризованих світлових хвиль. Незабаром виявилось, що такі ж ефекти фотостимульованого двопробеневого заломлення з величиною $|\Delta n| < 3 \cdot 10^{-3}$ характерні для широкого діяпазону складів АПХ бінарних систем As–S(Se) (рис. 1, а) [9–11]. При цьому було показано, що негативна оптична анізотропія (двопробеневе заломлення та фотодихроїзм) у середовищі АПХ створюється під впливом лінійно поляризованого світла з області власного вбирання, або ж із діяпазону так званих тауцівських «хвостів» станів. Параметер нормалізованого лінійного дихроїзму в АПХ не виходив за межі значень $\sim -0,02$ [16].

Про виникнення негативного двопробеневого заломлення в АП при їх резонансних взаємодіях з лінійно поляризованим світлом видимого діяпазону спектру (рис. 1, б) вперше повідомлялось у роботі [12]. З часом лінійне двопробеневе заломлення та супровідний ефект фотодихроїзму були виявлені в різноманітних фотофункціональних матеріалах, які містять азобензенові хромофори. Між ними виділяються як особливо фоточутливі аморфні полімери та рідкокристалічні (РК) середовища [17]. В аморфних АП величини реверсивного фотоіндукованого двопробеневого заломлення обмежуються значеннями, близькими до $-0,1$, тоді як для окремих напівкристалічних АП параметер Δn по модулю перевищує $0,3$ [17]. Зазначимо, що для аналізованих матеріалів різного складу набуті амплітудні величини параметрів оптичної анізотропії майже не залежать від інтенсивності ініціюючого опромінення. Остання позначається тільки на швидкості зростання параметру двопробеневого заломлення чи фотодихроїзму. В той же час, збільшення температури аморфної матриці зменшує оптичну анізотропію. Також важливо, що і в АПХ, і в АП фотонаведене двопробеневе заломлення та дихроїзм можна повністю усунути термовідпалом при температурах, близьких до температури склування чи розм'якшення T_g або перезаписом циркулярно поляризованим світловим потоком. Наступна дія лінійно поляризо-

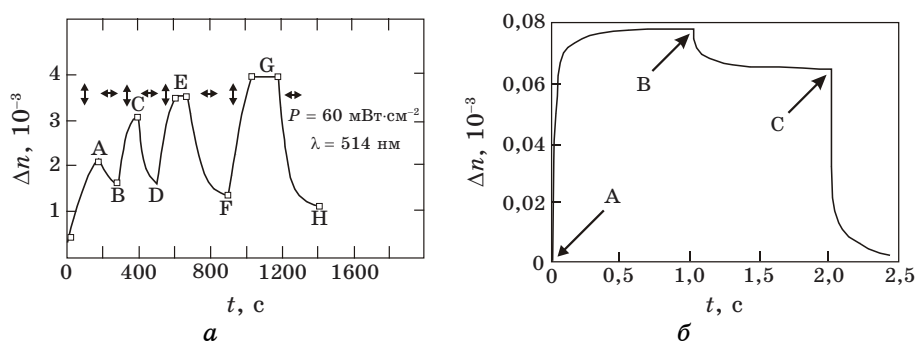


Рис. 1. Динаміка реверсивних циклів наведення та стирання двопробеневого заломлення в аморфних плівках $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (наші дані) (а) та азобензенових полімерах [14] (б). На рисунку 1, а точкам піків і впадин двопробеневого заломлення відповідають моменти зміни напрямку поляризації випромінювання, що також відмічено на рисунку стрілками. На рисунку 1, б точка А відповідає початку засвічення поляризованим променем, точка В — його закінченню, точка С — зміні напрямку поляризації променя.

ваного світла знову стимулює появу оптичної анізотропії. В цьому разі говорять про реверсивність двопробеневого заломлення та дихроїзму в циклах їх наведення та стирання різними зовнішніми діями.

При з'ясуванні природи анізотропного фотовідгуку в аморфних фотохромних полімерах і халькогенідах, в першу чергу звернемо увагу на окремі елементи їх льокальної структури, які мають виражені ознаки полярності та хіральності [3, 18]. Вони забезпечують створення при фотозбудженні в атомовій сітці окремих фрагментів з дипольними моментами. Під дією лінійно поляризованого світла такі диполі здатні набувати вибіркової орієнтації, тим самим реагуючи на спрямованість електричного вектора світлової хвилі. Більше того, через поляризаційний вплив диполів на їх найближче оточення можливо очікувати додаткову диполь-дипольну взаємодію між окремими структурними елементами атомової сітки. В силу створюваних статистичних кореляцій при динамічній взаємодії диполів з оточуючими сусідами в аморфній матриці стає можливим узгоджений характер льокальних структурних перетворень, що й виявляється в поведінці АП та АПХ.

Таким чином, у векторних ефектах в АП і АПХ дія «анізотропних» зовнішніх умов забезпечує формування структурної анізотропії неупорядкованої атомової сітки. Але для прояву таких ефектів в аморфній сітці вихідного середовища вже мають бути присутні структурні фрагменти одного з двох видів: а) які мають власну анізотропну будову або б) які можуть перейти в анізотропний структурний стан під дією зовнішніх сил. Обидва види таких фрагментів

повинні також мати відповідну електронну підсистему, через яку відбувається їх взаємодія із зовнішніми силами (наприклад, дипольний момент). При цьому досягнення анізотропного фотовідгуку в них може визначатися кількома факторами:

- високим ступенем структурної свободи некристалічного стану, завдяки чому в атомовому каркасі можуть фіксуватися «фотонаведені» анізотропні льокальні структурні фрагменти;
- наявністю льокальних структурних фрагментів із власним дипольним моментом;
- можливістю створення під дією оптичного випромінення льокальних структурних фрагментів із наведеним дипольним моментом.

3. ВІДМІННОСТІ ЛЬОКАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ СТРУКТУРИ АПХ ТА АП, ЯКІ ВІДПОВІДАЮТЬ ЗА ВЕКТОРНІ ЕФЕКТИ

Векторні оптичні ефекти в АП пов'язують з присутністю базових молекул азобензену з жорстким подвійним зв'язком $-N=N-$, який з'єднує два фенілові кільця (рис. 2). Обидва фенілові кільця в молекулах мають свій дипольний момент p , вектор якого колінеарний напрямку подвійного зв'язку (рис. 2). Серед різних топологічних форм таких молекул особливо важливими є транс- та цис-конфігурації, в яких кільця перебувають в одній площині, але в суттєво різних геометричних позиціях (рис. 2). При цьому транс-конфігурація є більш стабільною в порівнянні з цис-конфігурацією.

При впровадженні в полімерну атомову сітку молекулі азобензену переважно набувають форми транс-конфігурації і мають практично рівномірну просторову орієнтацію. Визначальною особливістю поведінки молекул азобензену в полімерній сітці є схильність до фотохімічних ізомеризаційних перетворень зі зміною стану подвійного хемічного зв'язку при опроміненні світлом. Кожен елементарний акт ізомеризаційних перетворень включає незначні трансформації фенілових кілець, які полягають у їх взаємному повороті і (або) зміщенні відносно $-N=N-$ зв'язку. Тривалість одного такого акту складає пікосекунди і вимагає енергії ~ 2 еВ. Крім того, існує енергетичний бар'єр переходу в фотозбуджений стан, величина якого оцінюється в 200 кДж/моль [19]. Ця енергія необхідна для забезпечення відповідних трансформацій досить масштабних ділянок полімерної матриці в льокальній області протікання даних переходів.

Після кожного елементарного акту ізомеризаційних перетворень хромофорним складовим вдається не набагато змінити власну орієнтацію та положення в просторі. Оскільки дипольні моменти фенілових кілець фіксованої молекулі направлені в протилежних напрямках, то сумарним результатом зовнішньої дії поляризованого оптичного випромінення буде поступове збільшення в полімерній сітці популяції цис-конфігурацій із орієнтацією зв'язку $-N=N-$ пе-

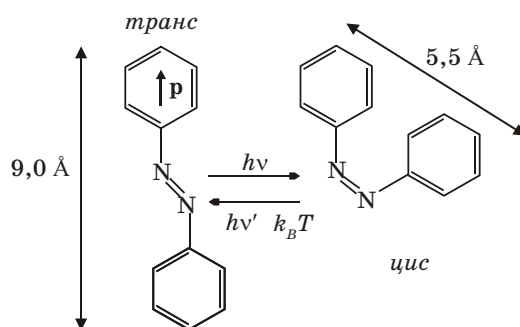


Рис. 2. Структура молекул азобензену та їх ізомеризаційні перетворення [19].

рпендикулярно до поляризаційної вісі світлового потоку (рис. 2). Таким чином, взаємодія АП з лінійно поляризованим світлом зумовлює покрокову просторову трансформацію певної частки транс-конфігурацій молекул азобензену в цис-конфігурацію з одночасним набуттям дипольними азобензеновими групами переважаної орієнтації відносно поляризованого світлового променя. Цей процес являє собою періодично повторювані транс \leftrightarrow цис-ізомеризаційні цикли, що визначають неперервність взаємних переходів азобензенових молекул між низько енергетичною (термічно стабільною) планарною транс-конфігурацією та високо енергетичною (метастабільною) вигнутою і викривленою цис-формою. Така серія молекулярних рухів адаптуальної переорієнтації векторів диполів при вбиранні світлових квантів веде до статистичного збільшення концентрації хромофорів в цис-конфігураціях з переважаною орієнтацією їх фенілових кілець відносно поляризаційного напрямку світла.

Зазначимо, що податливі (нестійкі) цис-форми молекулі хромофору наділені здатністю до більш вільного розгортання в порівнянні з транс-ізомерами. Тому навіть в обмежуючому полімерному оточенні вони можуть досить легко перейти в новий орієнтаційний стан. В силу цих причин популяція цис-форми ізомерів найбільш чутлива до поляризаційного стану світлових опромінюючих хвиль.

Оскільки цис-конфігурації енергетично менш стабільні, то для них в атомовій сітці полімеру постійно виявляється тенденція до переходу в транс-конфігурації. Але в процесі таких переходів кінцеві транс-конфігурації зберігають переважаною орієнтацію зв'язків $-N=N-$, одержану під дією поляризованого випромінювання. Молекулі азобензену із такою набутою просторовою орієнтацією в полі поляризованого випромінювання займають найнижчі енергетичні мінімуми, внаслідок чого практично припиняються їх подальші трансформації в полімерному каркасі. В сумі це веде до поступового зменшення

концентрації хромофорів з усіма іншими напрямками дипольних моментів [20]. Дане явище називають фотоорієнтаційним виснаженням. Такі елементарні акти орієнтаційних структурних перетворень молекул азобензену з набуттям ними переважаючої фіксованої орієнтації і є основою векторних фотостимульованих змін в АП, що визначають появу помітних за величиною ефектів двопробеневого заломлення та дихроїзму в площині полімерної плівки.

В процесі фотоіндукованих молекулярних зміщень змінюються внутрішні молекулярні ковалентні та міжмолекулярні Ван дер Ваальсові сили та водневі зв'язки, що зумовлює зміну міжатомових та міжмолекулярних віддалей в локальних структурних фрагментах полімерної матриці. Результатом є узгоджена зміна структури полімерних ланцюжків і, як наслідок, нестабільність хемічних і фізичних макрохарактеристик полімерів.

Приведена аналіза показує, що описані процеси не зводяться просто до взаємодії диполів з єдиною рушійною силою фотоопромінення, яка спрямована на мінімізацію вбирання світла азобензеновими групами. В них важливу роль відіграють і полярні та просторові фактори, поєднанням яких забезпечуються найбільш ефективні кооперативні молекулярні рухи. Особлива роль тут належить анізотропній взаємодії між феніловими ланцюжковими групами та колективними модами їх полімерного оточення. Виникаючі при цьому стійкі кореляції міжатомових віддалей та кутів між ними прив'язані до локальних областей анізотропного збудження фоточутливих структурних елементів, стохастично розподілених у невпорядкованій сітці полімерів. У результаті, кооперативні узгоджені зміщення атомів стають наслідками ряду послідовних актів фотоізомеризації.

За аналогією з полімерами, в АПХ головна роль у процесах реверсивного наведення двопробеневого заломлення також належить динамічному просторовому перегрупованню атомів в неорганічному полімерному каркасі. Але в цих матеріалах структурна основа таких перетворень суттєво відрізняється від АП.

По-перше, в атомовому каркасі АПХ локальні структурні фрагменти, які відповідають за появу оптичної анізотропії, в більшості випадків просторово не відділені від полімерної сітки і ув'язані в ній сильними ковалентними зв'язками. По-друге, хемічний склад АПХ, в яких спостерігаються векторні ефекти, може змінюватися в широких межах з одночасною зміною вимірності і топології їх атомового полімерного каркасу від одновимірного (для чистого селену) до двовимірного (в збагачених арсеном матеріалах). По-третє, характер структури АПХ з великим вмістом арсену досить подібний до азобензенових АП. Їх атомова будова також являє собою полімерний каркас, в котрий входять молекулярні структурні фрагменти на основі атомів As і Se. По-четверте, в даних матеріалах особливо важлива роль належить гіперполяризованим незв'язаним

неспареним (lone-pair) електронам атомів халькогену, які формують ослаблені нековалентні зв'язки і сприяють утворенню анізотропних структурних фрагментів. По-п'яте, в атомовому каркасі АПХ існує висока концентрація низькокоординуваних атомів, яким властиво змінювати свій зарядово-координаційний стан та локальні положення в неупорядкованій атомовій сітці. І, наприкінці, зі зміною хемічного складу АПХ змінюється ступінь механічної жорсткості їх атомової неупорядкованої сітки, яка може сприяти або завадити фіксації стимульованих структурних змін.

Враховуючи відзначені особливості будови АПХ, в них можна виділити, щонайменше, три типи локальних структурних фрагментів, які відповідають за появу векторних оптичних ефектів. У чистому селені та в матеріалах, збагачених селеном, основою появи наведеного двопробеневого заломлення є наявність специфічних локальних конфігурацій від розміщених поряд ланцюжків. Під дією поляризованого випромінювання відбувається розрив відповідно орієнтованих хемічних зв'язків Se–Se в одному із ланцюжків таких конфігурацій з наступним перев'язуванням їх між собою та зміною зарядового стану атомів, які беруть участь в даних процесах. У результаті в атомовій сітці утворюються локальні структурні фрагменти з анізотропною будовою. Але завдяки «м'якості» структури таких речовин утворені локальні фрагменти легко релаксують разом з оточуючою їх атомовою сіткою в новий стан. Це зумовлює «розмиття» виділених опромінюючим полем більш ймовірних просторових орієнтацій анізотропних фрагментів зі зникненням прояву в них двопробеневого заломлення. Тобто, в основі векторних ефектів селенозбагачених плівок лежать процеси статистично анізотропної переорієнтації S(Se)–S(Se) зв'язків в особливих локальних конфігураціях ланцюжків.

Зі зростанням в атомовій сітці АПХ концентрації атомів As поступово збільшується її структурна жорсткість, що веде до просторової фіксації утворених новонаведених анізотропних структурних конфігурацій, а, відповідно, і до фіксації двопробеневого заломлення після припинення дії ініціюючого випромінювання. На нашу думку, в АПХ із значним вмістом арсену у векторних явищах помітну роль починають відігравати і пірамідальні структурні одиниці $As(S(Se))_3$. Спрямований розрив поляризованим випромінюванням зв'язків S(Se)–S(Se) задасть направлену перебудову атомової сітки в їх околі з визначеною локальною орієнтацією цих структурних одиниць. Оскільки вони мають власну просторову анізотропію, то це зумовлюватиме утворення і анізотропних локальних структурних фрагментів з проявами векторних ефектів в оптичних властивостях.

Структурною основою векторних ефектів для As-збагачених АПХ є наявність в атомовім двовимірнім полімернім каркасі фрагментованих молекулярних утворень $As_4S(Se)_4$ і $As_4S(Se)_3$ [22–24]. При опроміненні лінійно поляризованим світлом частіше розриваються

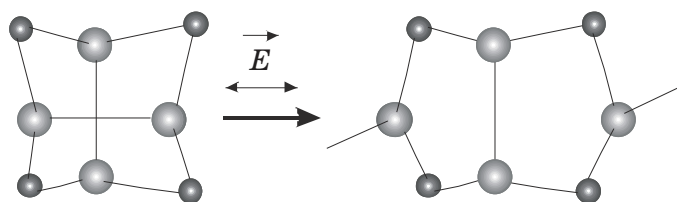


Рис. 3. Модель стимульованих реверсивних перетворень молекул As_4X_4 , який визначає структурну основу наведеного двопроменевого заломлення в АПХ, збагачених арсеном. Стрілка вказує напрям поляризації світлового променя.

окремі As–As зв’язки в тих молекулярних кластерах, які переважно орієнтовані цими зв’язками паралельно до електричного вектора ініціюючого світла (рис. 3). Одночасно гомополярні зв’язки As–As, перпендикулярні до вектора електричного поля, розриваються у меншій мірі. Більше того, в околі популяції розірваних гомополярних As–As зв’язків, котрі орієнтовані перпендикулярно до вектора поляризації світлових хвиль, протікають окремі деполімеризаційні процеси із відновленням молекул $As_4S(Se)_4$ та $As_4S(Se)_3$ [22–24].

Таким чином, в АПХ збагачених арсеном роль полімерного оточення і впроваджених молекул виконують топологічно різні структурні угруповання власної атомової сітки даних матеріалів. Полімерна підсистема являє собою взаємно ув’язані, в протяжних неперервних ділянках шаруваті фрагменти, тоді як функцію азобензенових молекул виконують окремі молекулярні комплекси (в основному це $As_4S(Se)_4$), просторово впроваджені між полімерними формуваннями. Відповідно, наведення двопроменевого заломлення в таких халькогенідних матеріалах зумовлено розривом певних хемічних зв’язків окремих молекул і переорієнтаційними зміщеннями виникаючих при цьому розкритих атомних фрагментів в полі поляризованого оптичного випромінювання. Стирання ж наведеного двопроменевого заломлення відбувається шляхом повернення виниклих льокальних структурних конфігурацій атомової сітки у вихідний стан.

4. ЗАГАЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ ВЕКТОРНОГО ФОТОВІДГУКУ АМОΡФНИХ СЕРЕДОВИЩ

Аналіза різноманітних стимульованих перетворень в АПХ ведеться переважно в рамках феноменологічного моделю двох конфігураційних станів (ДКС) [21, 22]. У цьому моделі розрізняють просторово виділені ділянки у вигляді м’яких та жорстких льокальних атомових конфігурацій, котрі вважаються двома основними конфігураційними станами неупорядкованої атомової сітки. Крім того, враховується різнорівневий (ієрархічний) характер взаємодій

структурних і механічних підсистем такої сітки у стимульованих необоротних перетвореннях. При цьому структурні та механічні зміни розглядаються, як взаємодоповнюючі та активно взаємодіючі між собою, що і визначає особливості фотовідгуку аморфного середовища АПХ. У цілому ж їх fotocутлива поведінка є наслідком ефектів конкуруючих взаємодій локально розділених жорстких і м'яких атомових конфігурацій [22].

Модель ДКС успішно використовується при розгляді мікроскопічного механізму реверсивної оптичної анізотропії в АПХ [11, 22]. Її основою вважається описаний вище статистично анізотропний характер фотоактивованих локальних структурних перетворень різного виду в атомовій матриці.

Модель ДКС у його ключових деталях корелює з механізмом перетворень, відомим як *angular selective hole burning (photoselection)*. Його вперше запропонували Дюмонт та Осман [8] для розгляду сполтанних і фотоіндукованих орієнтаційних зміщень молекул у полімерному середовищі. З фотостимульованим «вигоранням» дірок певної орієнтації статистично змінюється їх популяція в азобензенових полімерах, і до цього причетні процеси анізотропного (кутового) переорієнтування fotocутливих структурних елементів внаслідок значного числа циклів ізомеризаційних перетворень. Узгоджені кутові кореляції, як необхідний атрибут процесу створення стабільної оптичної анізотропії, виводиться з анізотропних взаємодій між побічними ланцюжковими групами (*side chain groups*) і колективними модами полімерного оточення.

Насправді, кожний з двох вже згаданих моделей придатний для пояснення світлочутливих векторних (орієнтаційно визначених) змін, бо в їх рамки легко вписуються як сильно гетерогенні пластичні, так і помітно анізотропні (неспоріднені) пружні атомові перегрупування [30]. Виведена з локальних структурних перетворень макроанізотропна фотопружна реакція аморфного середовища найбільш чітко виявляє себе в різного роду оптомеханічних ефектах.

Проведемо порівняльну аналізу реверсивної оптичної анізотропії в АПХ та АП в рамках цих моделей. І в першому, і в другому випадку, досяжні амплітудні значення параметрів оптичної анізотропії переважно задаються концентрацією «оптично-активних» локальних атомових конфігурацій у неупорядкованій атомовій сітці. Тому для АП максимальні параметри реверсивного двопробного заломлення слід чекати для зразків, де присутня найбільша концентрація азобензенових груп [13]. Для АПХ As–S(Se) така ситуація буде виявлятися в речовинах із значною концентрацією «м'яких» атомових конфігурацій [21, 22], тобто молекулярних фрагментів типу $As_4S(Se)_4$, та особливих ланцюжкових з'єднань $S(Se)_n$.

Важливим фактором для максимального прояву реверсивної оптичної анізотропії є оптимальне поєднання достатньої структурно-

механічної податності фотозбудженого середовища з мікроскопічними ступенями свободи атомової сітки в околі областей льокальних трансформацій. Основою тут лишається високий рівень анізотропних взаємодій м'яких конфігурацій з умовно жорстким (пружним) оточенням. Тому для оптимізації реверсивної оптичної анізотропії необхідно забезпечувати певний баланс між жорсткістю даного оточення, яке запобігає релаксаційній втраті орієнтації, і льокальною податністю структурних ділянок «м'якості» або так званих «слабких плям». В матеріалах із більшими T_g поєднання цих двох умов є більш ефективним, що і виявляється в концентраційних залежностях величини двопробеневого заломлення плівок системи As-Se.

Висока жорсткість азобензену сильно відображається на ефективності створення в полімерах фотостимульованої орієнтаційної пам'яті. Наприклад, АП (типу pDR1M), де присутні NO₂ групи із міцними зв'язками, вирізняються підвищеним рівнем та помітною стабільністю реверсивної оптичної анізотропії. В той же час полімери на основі SO₂ груп із помітно слабкішими зв'язками мають нижчий рівень реверсивної оптичної анізотропії [6, 25]. Інтегральна жорсткість полімерної матриці помітно впливає на ефективність фотоізомеризації і на самі реорієнтаційні перетворення. Через це жорсткість зв'язку між азо-хромофорами й полімерним оточенням позначається на формуванні оптично анізотропного стану. Важливими є також просторові обмеження, що накладаються на хромофори короткими сполучниками, котрі можуть з'єднувати азобензени зі співполімерним оточенням. Усі ці фактори впливають на силу міжмолекулярних взаємодій та на характер розтягу, викривлення і скручування зв'язків, накладаючи ті чи інші обмеження на обертові ступені вільності в полімерному середовищі.

Наведені дані свідчать, що при резонансному вбиранні поляризованого світла АПХ As-S(Se) різних складів та АП демонструють вражаюче схожу поведінку в реверсивних циклах наведення та стирання оптичної анізотропії у формі оптичного двопробеневого заломлення та дихроїзму [9–17]. Для пояснення такої подібності можна використати відому концепцію динамічної гетерогенності (ДГ) [20], яка активно виявляється при фотозбудженні аморфного тіла. Виникнення ДГ пов'язують з елементарними актами молекулярних зміщень, переважно льокалізованих у межах областей структурної «м'якості» аморфного середовища [21, 22]. При активації центрів ДГ навколо них виникають просторово більш розосереджені пружні збурення, котрі особливим чином відображаються на макроскопічних властивостях аморфних матеріалів.

Такий вплив виявляється в тому, що пружні збурення ініціюють комплексні структурні перетворення невпорядкованої атомової сітки з просторово гетерогенною динамікою. Основою таких перетворень виступають послідовні льокальні пластичні реорієнтаційні структурні зміни з одночасним проявом ініційованих дельокалізованих не-

споріднених (non-affine) полів зміщень. Виникаючи при цьому деформаційні поля сильно корельовані у значно більшому просторовому масштабі, порівняно з розмірами центрів виникнення ДГ. Колективне задіяння в ході перетворень різноманітних мікроскопічних ступенів свободи, як структурної так і механічної підсистем, забезпечує можливість істотних переміщень для певних атомових груп. Ще раз підкреслимо, що описані трансформації можуть протікати лише в певних льокальних областях аморфної сітки — центрах ДГ. Прикладами таких центрів є молекули азобензену в АП, молекули $As_4S(Se)_4$, та особливі ланцюжкові з'єднання в АПХ. Тому основою прояву векторних ефектів є неоднорідність аморфного середовища на мезоскопічному та наномасштабному рівнях. Більше того, доречно припустити, що лише такі неоднорідні середовища під впливом світлового опромінення здатні до набуття на певних льокальних ділянках атомової сітки властивостей, характерних для так званих слабозв'язаних систем [22].

М'які атомові конфігурації у фотозбудженому стані активно взаємодіють з більш жорстким власним найближчим оточенням. Внаслідок виникаючих динамічних кореляцій відбувається розповсюдження пружних полів зміщення поза межі льокалізації станів м'яких атомових конфігурацій. Через це просторове розміщення областей ДГ не абсолютно збігається з чітко окресленими ділянками зосередження м'яких структурних конфігурацій в атомовій сітці.

Механічний фотовідгук в аморфному неоднорідному середовищі складає невід'ємний супровід льокальних фотостимульованих структурних перетворень. Тому їх належить пов'язати з так званими зонами трансформаційного зсуву (shear transformation zones) [26]. Під останніми мають на увазі роздільні льокальні ділянки з позитивним та негативним значеннями модуля зсуву [27]. Вважають, що ділянки, які відзначаються негативними значеннями цього параметру, сумірні з розмірами м'яких молекулярних груп. Останні найбільш схильні до механічних зсувних перетворень у визначеному напрямку в процесі енергетичної активації. В таких умовах для м'яких молекулярних груп на ділянках з негативним модулем зсуву стає можливим долання низькоенергетичних бар'єрів з протіканням послідовних актів льокальних зсуво-подібних структурних перетворень. У моделю потенціального енергетичного ландшафту дані процеси розглядаються як створення та знищення так званих власних (inherent) структур [28]. В цілому, при фотоопроміненні льокалізовані трансформаційні зміни спрямовані на часткову втрату інтегральної жорсткості аморфного середовища, хоча це не обов'язково може виявитися у змінах його статистично усереднених макрохарактеристик.

Під впливом поляризованого когерентного випромінювання у процесі стимульованих пружно-пластичних перетворень в аналізованих нами матеріалах виникає метастабільна орієнтаційна пам'ять,

яка вважається однією з універсальних особливостей локальної пластичності аморфного тіла [26]. Можливість її появи та основні характеристики цілком залежать від поляризаційних параметрів та геометрії падіння ініціюючого зміни світлового випромінення. Природа такої пам'яті полягає в тому, що у фотонасиченому стані м'які атомові конфігурації, задіяні в процесі послідовних актів стимульованих перетворень, надалі не спроможні до подальших трансформацій у визначеному напрямку і фіксуються в певному конкретному структурно-орієнтаційному стані. Зміна такого стану можлива лише зі зміною поляризаційних характеристик світлового опромінення. При цьому кожному набору поляризаційних параметрів світлового випромінення відповідає свій структурно-орієнтаційний стан таких м'яких атомових конфігурацій. Ці локальні ділянки атомової сітки ніби «запам'ятовують» той стан, в який вони спроможні повернутися після відповідної зміни поляризаційних параметрів діючого випромінення. Завдяки такому характеру орієнтаційної пам'яті стають можливі багатократні цикли реверсивних змін векторних оптичних параметрів аморфних середовищ з однозначною фіксацією визначених структурних станів атомової сітки в граничних точках насичення даних змін.

Фотостимульовані процеси з множинними актами локальних структурних трансформацій протікають у вигляді каскаду перегрупувань окремих молекулярних груп [30]. При цьому, для нанонеоднорідного аморфного середовища, що перебуває під впливом поляризованого світлового випромінення, встановлюється нестійкий баланс переходів між локально запертими (jammed) та локально податливими (yielding) структурними станами.

Запертими називають ті стани локальних м'яких ділянок, у котрих у заданих умовах збудження неможливе протікання трансформаційних змін. В протилежному випадку такі стани називають податливими. Податливі локальні м'які ділянки з негативним модулем зсуву відіграють особливу роль у векторних фотостимульованих змінах. Часто їх співвідносять саме з зонами трансформаційного зсуву (ЗТЗ). Переходи між вказаними станами розглядають як акти анігіляції чи створення ЗТЗ. Зміною поляризаційних характеристик світлового пучка задаються помітні перетворення в межах та в ближньому околі таких зон. Дані перетворення пов'язуються з активними взаємодіями між в'язко-пружними та в'язко-пластичними локальними ділянками атомової сітки. З цим же може бути пов'язана і поява динамічної складової стимульованих світловою дією анізотропних механічних мікронапружень в площині плівки. Система зберігає орієнтаційну пам'ять завдяки асиметрії локальних ділянок атомової сітки, основою яких є асиметрія структурних неоднорідностей у аморфному середовищі. Саме орієнтаційна пам'ять забезпечує процеси перезапису зі зміною параметрів ру-

шійних сил (наприклад, від зміни поляризації світла). В таких умовах попередньо заперті структурні стани переходять у ранг податливих, а відповідно активуються взаємні переходи між ними. Такий характер трансформацій в локальних ділянках атомової сітки може супроводжуватись колективним узгодженим рухом досить масштабних атомових груп.

Характеризуючи орієнтаційну пам'ять, ми вдалися до поняття так званої закритості (jamming paradigm), що ним найчастіше оперують в моделях статичних сил пакування гранульованих середовищ [29]. Конфігурації закритості вирізняються варіативністю ступенів позиційного та орієнтаційного порядків. Локально заперті і локально податливі стани, так чи інакше співвідносяться з місцями локалізації м'яких атомових конфігурацій. Перші вирізняються тим, що в них окремі частинки не можуть рухатись в обраному напрямку без того, щоб не захопити з собою окремі найближчі частинки.

Зі сталим надходженням енергії ззовні та її дисипацією в умовах, сприятливих для самоузгодженого підсилення локальних флуктуацій, що здатні охопити рівні мезоскопічного порядку, тривало активуються зміни у формі роздільних актів ЗТЗ-подібних перетворень. Ними задаються просторово більш розосереджені перегруповання атомів, коли відповідні флуктуації через деформаційні взаємодії охоплюють значно більші ділянки (віддалі) [30]. В послідовному «ланцюжку» перетворень генеруються сильні неспоріднені (non-affine) пружні поля, а це у результаті призводить до анізотропних перерозподілів локальних механічних напружень. На нашу думку, ці локальні напруження теж можуть бути анізотропні в силу локальної анізотропності структурних фрагментів атомового каркасу. Неспоріднені зміщення просторово переносяться на сусідні ділянки з домінуючими жорсткими молекулярними фрагментами (кластерами). В околі ЗТЗ, де вже активувались локальні перетворення, не усунута можливість подальших стимульованих чи спонтанних трансформаційних змін (а, значить, і активація близьких ділянок з податливими станами). Очікуваними є резонансні пружні взаємодії між відокремленими ЗТЗ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides, Solid State Science Technology Library* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2000), vol. 8, p. 378.
2. H. Jain, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5, No. 1: 5 (2003).
3. A. V. Kolobov and K. Tanaka, *Handbook of Advanced Electronics and Photonic Materials and Devices* (Ed. H. S. Nalwa) (New York: Academic Press: 2001), vol. 5, chapter 2, p. 47.
4. Fei Wang and P. Boolchand, *Non-Crystalline Materials for Optoelectronics*, (Eds. G. Lucovsky and M. Popescu) (Bucharest: INOE Publishers: 2004), vol. 1, p. 15.

5. K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 2580 (2006).
6. S. Tripathy, D.-Y. Kim, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Chem.*, **70**, No. 6: 1287 (1998).
7. N. K. Viswanathan, D.-Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.*, **9**: 1941 (1999).
8. M. Dumont and A.E. Osman, *Chem. Phys.*, **245**: 437 (1999).
9. В. Г. Жданов, В. К. Малиновский, *Письма в ЖТФ*, **3**, № 18: 943 (1977).
10. K. Tanaka, N. Notani, and H. Hisakuni, *Sol. State Commun.*, **95**: 461 (1995).
11. V. I. Mikla and V. M. Kryshenik, *J. Non-Cryst. Solids*, **330**: 33 (2003).
12. T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**: 4309 (1984).
13. U. Weisner, N. Reynolds, C. Boeffel, and H. W. Spiess, *Macromol. Chem.*, **12**: 4657 (1991).
14. A. Natansohn, P. Rochon, C. Barrett, and A. Hay, *Chem. Mater.*, **7**: 1612 (1995).
15. A. Rodriguez, G. Vitrant, P. A. Chollet, and F. Kajzar, *Rev. Mex. de Fisica*, **52**, No. 2: 135 (2006).
16. V. G. Zhdanov, B. T. Kolomiets, V. M. Lyubin, and V. K. Malinovskii, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **52**: 621 (1979).
17. M. Ivanov, L. Nikolova, T. Todorov et al., *Optic. Quant. Electr.*, **26**: 1013 (1994).
18. S. R. Elliott and V. K. Tikhomirov, *J. Non-Cryst. Solids*, **198–200**: 669 (1996).
19. S. Monti, G. Orlandi, and P. Palmieri, *Chem. Phys.*, **71**: 87 (1982).
20. M. D. Ediger, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **51**: 99 (2000).
21. V. M. Kryshenik, V. P. Ivanitsky, and V. S. Kovtunenکو, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **7**, No. 6: 2953 (2005).
22. V. M. Kryshenik, V. P. Ivanitsky, V. S. Kovtunenکو, and M. Y. Baran, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, No. 5: 1806 (2006).
23. G. Chen, H. Jain, M. Vlcek et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 5: 706 (2003); K.E. Asatryan, B. Paquet, T.V. Galstian, and R. Vallee, *Phys. Rev. B*, **67**: 014208 (2003).
24. S. N. Yannopoulos, *Phys. Rev. B*, **68**: 064206 (2003).
25. H. Rau, *Photochemistry and Photophysics* (Ed. J. K. Rabek) (Boca Raton, FL: CRC Press: 1990), vol. **2**, p. 119.
26. M. F. Falk and J. S. Langer, *Phys. Rev. E*, **57**: 7192 (1998).
27. K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. van Workum et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 175501 (2004).
28. F. N. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. A*, **25**: 978 (1982).
29. M. E. Cates, J. P. Wittmer, J.-P. Bouchaud, and P. Claudin, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 1841 (1998).
30. C. Maloney and A. Lemaotre, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 195501 (2004).