

УДК 678.621.315.772.93

## Влияние строения и содержания карбазолилсодержащих соолигомеров на дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред

Ю. П. Гетманчук, Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко,  
Е. В. Мокринская, В. А. Павлов, Н. Г. Чуприна

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

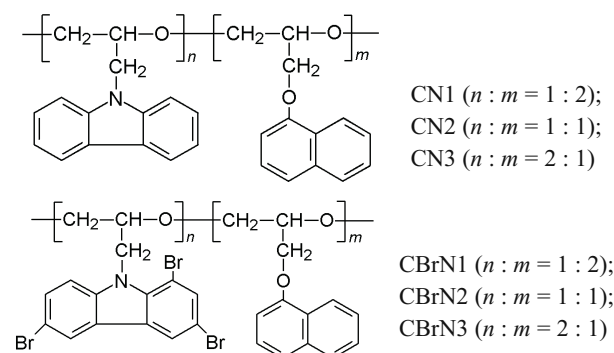
*Установлено, что при увеличении содержания глицидилкарбазолильных фрагментов в их сополимерах с  $\alpha$ -нафтилглицидиловым эфиром возрастает фотопроводимость пленок, но уменьшается дифракционная эффективность голограмм. Среды на основе бромсодержащих соолигомеров голографически более чувствительны из-за высокой скорости разрядки поверхности пленок при экспонировании и формирования скрытого электростатического изображения.*

**Ключевые слова:** карбазолилсодержащие соолигомеры, фототермопластические свойства, фотопроводимость, голографические среды.

В информационных регистрирующих средах (электрографических и голографических) [1—7] используются олигомеры и композиции на их основе (ОК). Голографические регистрирующие среды (ГРС) для фототермопластического (ФТП) [8] способа записи голограмм должны обладать необходимыми реологическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью. Реологические свойства обеспечиваются механической гибкостью звеньев основной цепи, боковых групп в основной цепи олигомера или молекул допантов ОК. Высокая фотопроводимость обеспечивается допантами с большим коэффициентом экстинкции и их способностью в возбужденном состоянии эффективно отдавать или принимать электроны на  $\pi$ -сопряженные фрагменты олигомера с образованием пар зарядов, эффективным разделением зарядовых пар и транспортом неравновесных носителей заряда по  $\pi$ -сопряженным фрагментам олигомера и допанта. Комплекс этих свойств ОК является необходимым для их практического использования в ФТП-способе записи голограмм [2—7]. При этом преимущество одного свойства (реология или фотопроводимость) может нивелировать недостатки другого. Известно, что на фотопроводимость ОК могут существенно воздействовать «тяжелые» или магнитные атомы, входящие в состав фрагментов полимерной цепи или молекул допантов, из-за спиновой конверсии в фотогенерированных зарядовых парах или их влияния на перенос неравновес-

ных носителей между фрагментами полимерной цепи. До настоящего времени не достаточно исследовано влияние галогенных заместителей в фрагментах полимерной цепи ОК на информационные характеристики ГРС на их основе. Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа дифракционной эффективности голограмм в ГРС на основе нового бромсодержащего соолигомера и его аналога.

В качестве фотопроводящих матриц ОК использовали соолигомеры глицидилкарбазола с  $\alpha$ -нафтилглицидиловым эфиром (CN1—CN3) и новые соолигомеры 1,3,6-трибромглицидилкарбазола с  $\alpha$ -нафтилглицидиловым эфиром (CBrN1—CBrN3), в ряду которых увеличивается концентрация Br-содержащих карбазолильных фрагментов:



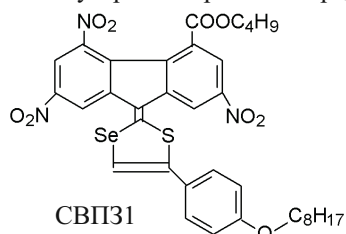
Температуру размягчения ( $T_{\text{разм}}$ ) соолигомеров (таблица) измеряли в капилляре диаметром 1 мм по из-

**Характеристики исследуемых ОК и ГРС на их основе**

ОК	$M_{\text{соо}}$ , а. е.	$T_{\text{разм}}$ , °C	$\eta_{\text{max}}$ , %	$t_{1/2}$ , с
CN1 + 3 % мас. СВПЗ1	623	55—61	2,7—2,9	0,40—0,60
CN2 + 3 % мас. СВПЗ1	623—646	59—65	1,0—1,1	0,20—0,30
CN3 + 3 % мас. СВПЗ1	646	62—70	2,1—2,2	0,10—0,15
CBrN1 + 3 % мас. СВПЗ1	863	71—80	2,2—2,3	0,10—0,15
CBrN2 + 3 % мас. СВПЗ1	863—1126	73—83	4,0—4,2	0,08—0,10
CBrN3 + 3 % мас. СВПЗ1	1126	83—91	3,0—3,2	0,04—0,05

вестной методике [9]. Установлено, что  $T_{\text{разм}}$  возрастает при увеличении концентрации карбазолильных фрагментов и при переходе от олигомеров CN1—CN3 к CBrN1—CBrN3 (таблица). Это коррелирует с тем, что масса карбазолильного звена ( $M_c$ ) в CN1—CN3 составляет 223 а. е. и увеличивается до 463 а. е. для CBrN1—CBrN3, а масса нафтильного звена ( $M_{\text{на}}$ ) гораздо меньше (200 а. е.). При катионной полимеризации соолигомеров в структуру их молекул могут входить 3—4 элементарных звена [10]. Поэтому масса молекул соолигомеров ( $M_{\text{соо}}$ ) возрастает в ряду CN1—CN3 и далее для CBrN1—CBrN3 (таблица). Этим можно пояснить наблюдаемую корреляцию возрастания  $T_{\text{разм}}$  с ростом  $M_{\text{соо}}$  (таблица).

В качестве сенсibilизатора использовали соединение с внутримолекулярным переносом заряда СВПЗ1:



Такое вещество характеризуется достаточно высокой экстинкцией в видимом диапазоне света, способностью к эффективной фотогенерации носителей заряда и пластифицирующими свойствами пленок ОК для ГРС [11] из-за длинной гибкой алкильной группы  $C_8H_{17}$ . Спектры оптической плотности ( $D$ ) пленок ОК измеряли с использованием спектрофотометра «Varian Gary 50». В видимой области спектра пленки CN1—CN3 и CBrN1—CBrN3 не обладают собственным поглощением. На рис. 1 представлен нормированный график спектра оптической плотности пленок ОК с СВПЗ1. Форма кривой и положение максимумов зависимости  $D(\lambda)$  одинаковы для этих ОК. Ранее [12] установлено, что в пленках ОК с подобными сенсibilизаторами не образуются межмолекулярные комплексы с переносом заряда [13] между карбазолильными фрагментами и молекулами допанта, а в большом диапазоне их концентраций выполняется закон Бугера — Ламберта — Бера и не возни-

кают агрегаты этих молекул из-за длинной гибкой алкильной группы  $C_8H_{17}$ .

Для записи голограмм ФТП-способом ГРС готовили, как и в работах [2, 8], в виде тонкой пленки ОК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслои  $SnO_2 : In_2O_3$  (ITO) с сопротивлением 20 Ом/квадрат. Соотношение компонент составляло 97 % мас. соолигомера и 3 % мас. СВПЗ1. Толщина пленок ОК 1,1—1,2 мкм была оптимальной в ГРС для ФТП-способа записи голограмм.

Измерения фототермопластических характеристик ОК проводили по известной методике [8] при регистрации голограмм плоского волнового фронта (пространственная частота  $500 \text{ мм}^{-1}$ , длина волны света использованного полупроводникового лазера 650 нм, соотношение интенсивности света в опорном и объектном лучах 1 : 1). Во время процесса проявления скрытого изображения непрерывно измеряли дифракционную эффективность ( $\eta$ ) восстановленного изображения голограмм плоского волнового фронта в  $-1$  порядке дифракции с использованием фотоприемника, электрический сигнал от которого подавался на вход запоминающего осциллографа «Tektronix TDS1001B». Величину  $\eta$  определяли из отношения интенсивности света, который отклоняется после прохождения образца с ГРС и записанной голограммой, к интенсивности света, падающего на ГРС. Процесс проявления голограммы не останавливали при достижении максимального значения  $\eta$ , а продолжали нагрев пленки ОК в течение времени, превышающего длительность  $t$  импульса тока проявления в слое ITO, до полного стирания голограммы.

В процессе проведения экспериментов обнаружено, что ГРС имеют отличия в величине  $\eta$ . Поэтому проведены дополнительные исследования фотопроводящих свойств пленок ОК по следующей методике. Вначале свободную поверхность пленки ОК, так же как при записи голограмм, заряжали в коронном разряде положительными ионами до потенциала  $+(120—130) \text{ В}$  относительно слоя ITO. Для этого использовали специально разработанное устройство [8], в котором коронный разряд образуется благодаря приложению

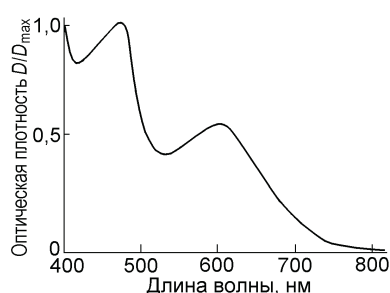


Рис. 1. Нормированный спектр поглощения пленок CN1—CN3 и CBrN1—CBrN3 с 3 % мас. СВП31.

постоянного электрического напряжения  $\sim 10$  кВ между слоем ИТО и металлической нитью над поверхностью пленки ОК. В упомянутом устройстве расстояние между свободной поверхностью пленки ОК и металлической нитью составляло 2 см. Далее измеряли величину электрического потенциала поверхности пленки ОК ( $V_p$ ) и его изменение во время облучения светом ( $t_{\text{irr}}$ ) со стороны стеклянной подложки со слоем ИТО и после выключения света. При этом определяли максимально достижимое значение потенциала поверхности пленки ОК ( $V_{p \text{ max}}$ ). Для измерения  $V_p$  и  $V_{p \text{ max}}$  применяли методику измерения потенциала поверхности с использованием динамического зонда (метод Кельвина) [14]. В качестве датчика зонда использовали Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда составляла 80 Гц. Кинетику изменения  $V_p$  при облучении пленки ОК светом регистрировали на запоминающем осциллографе. Для облучения образцов использовали светодиод с максимумом интенсивности излучения на длине волны  $\lambda = 650$  нм и силой света 30 кд. Интенсивность света, падающего на образец, в области датчика зонда составляла  $40 \text{ Вт/м}^2$ . Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивали по отрезку времени ( $t_{1/2}$ ), за который величина  $V_{p \text{ max}}$  уменьшается в 2 раза. Все измерения проведены при комнатной температуре  $20^\circ\text{C}$ , при которой происходит формирование скрытого электростатического изображения в ГРС на этапе экспонирования голограмм.

На рис. 2, а представлена микрофотография поверхности пленки ОК CBrN3 + 3 % мас. СВП31 в ГРС после записи голограммы плоского волнового фронта. На этом рисунке отчетливо видна структура геометрического рельефа поверхности пленки ОК. На рис. 2, б представлены графики зависимости  $\eta_{\text{max}} - \lg(I t_{\text{irr}})$ , где  $I$  — интенсивность света, падающего на ГРС во время экспонирования голограммы. Начало нарастания  $\eta$  и достижение  $\eta_{\text{max}}$  происходит при значении  $t$ , пропорциональном  $T_{\text{разм}}$ . Последнее означает, что развитие геометрического рельефа поверхности пленки ОК в процессе проявления голограммы происходит при меньших температурах для ГРС с ОК на основе соолигомеров с меньшей молекулярной массой  $M_{\text{соо}}$ .

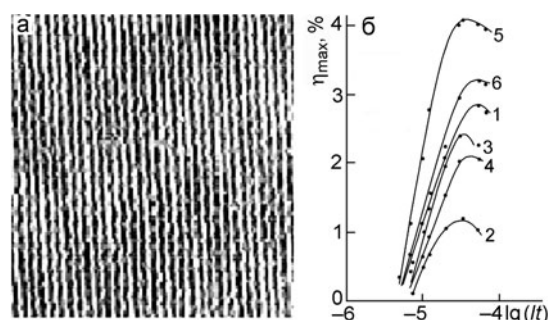


Рис. 2. а — Микрофотография поверхности пленки ОК CBrN3 + 3 % мас. СВП31 после записи голограммы плоского волнового фронта; б — графики зависимости  $\eta_{\text{max}} - \lg(I t_{\text{irr}})$  в ГРС с пленками CN1 (1), CN2 (2), CN3 (3) и CBrN1 (4), CBrN1 (5), CBrN3 (6) с 3 % мас. СВП31.

Это также наблюдается при переходе от ОК на основе CN1—CN3 к CBrN1—CBrN3, в которых молекулярная масса увеличивается из-за наличия 3 атомов Br в составе карбазолильного фрагмента. Пояснить такие зависимости можно тем, что с ростом  $M_{\text{соо}}$  возрастает жесткость матрицы ОК и ухудшаются ее реологические свойства. Примером может быть изменение агрегатного состояния вещества при переходе от бензола к нафталину и антрацену. Однако простым изменением  $M_{\text{соо}}$  нельзя пояснить немонотонное изменение  $\eta_{\text{max}}$  для ГРС в ряду CN1—CN3 и при переходе к CBrN1—CBrN3 (рис. 2, таблица).

В таблице представлены значения  $t_{1/2}$ , вычисленные из графиков кинетической зависимости спада электрического потенциала поверхности пленок ОК после их облучения светом. Скорость спада поверхностного потенциала увеличивается с ростом концентрации карбазолильных фрагментов в ОК на основе CN1—CN3 и Br-замещенных фрагментов CBrN1—CBrN3. Скорость спада потенциала поверхности пленки меньше для образцов с CBrN1—CBrN3 по сравнению с CN1—CN3. Последнее означает, что фотопроводимость ОК повышается с ростом концентрации карбазолильных фрагментов, при котором уменьшается среднее расстояние между ними, а значит, увеличивается подвижность неравновесных носителей заряда [15]. Возрастание скорости разрядки поверхности ОК при переходе от образцов на основе CN1—CN3 к CBrN1—CBrN3 может означать, что галогензамещенные соолигомеры CBrN1—CBrN3 характеризуются большей подвижностью неравновесных носителей заряда (дырок) по сравнению с CN1—CN3.

Таким образом, неравномерный характер зависимости  $\eta_{\text{max}}$  от  $M_{\text{соо}}$  определяется суперпозицией реологических и фотопроводящих свойств исследуемых ОК, в которых карбазолильные и Br-замещенные фрагменты можно рассматривать как центры переноса неравновесных носителей заряда, а нафтильные фрагменты — как пластификаторы. При малых зна-

чениях  $M_{\text{COO}}$  пленки ОК обладают хорошими реологическими свойствами, но небольшой фотопроводимостью. С ростом  $M_{\text{COO}}$  уменьшаются реологические свойства, но увеличивается фотопроводимость. Дополнительным фактором, влияющим на уменьшение  $\eta_{\text{max}}$  при увеличении  $M_{\text{COO}}$ , является то, что при этом возрастает  $T_{\text{разм}}$  и при ФТП-способе записи голограмм увеличивается время, за которое происходит разрядка поверхности пленки ОК вследствие ее электропроводности. Проведенные исследования свидетельствуют, что галогенсодержащие соолигомеры могут быть весьма эффективны при использовании в качестве основы пленок ОК для ФТП-способа записи голограмм. Более высокая эффективность исследуемых Вг-содержащих соолигомеров определяется более высокой скоростью разрядки поверхности пленок ОК при экспонировании и формировании скрытого электростатического изображения голограммы.

#### Литература

1. Schaffert R. M. *Electrophotography*. — New York : Wiley, 1981.
2. Davidenko N. A., Getmanchuk Yu. P., Mokrinskaya E. V. et al. // *Appl. Opt.* — 2014. — **53**. — P. B242—B247.
3. Chirita A. // *J. Modern Opt.* — 2010. — **57**. — P. 854—858.
4. Nastas A. M., Andriesh A. M., Bivol V. V. et al. // *Techn. Phys. Lett.* — 2009. — **35**, N 4. — P. 375—376.
5. Panasyuk L. M., Nastas A. M. // *Opt. and Spectrosc. J.* — 2003. — **94**, N 6. — P. 959—964.
6. Кирица А., Коршак О., Прилепов В. и др. // *Revista stiintifica Universitatii de Stat din Moldova*. — 2012. — **2**. — P. 52—55.
7. Гусев М. Е., Воронин А. А., Гуревич В. С. и др. // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2011. — **2**, № 1. — С. 23—39.
8. Кувшинский Н. Г., Давиденко Н. А., Комко В. М. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. — К. : Лыбидь, 1994.
9. *Органикум* / Под ред. Е. В. Ивойловой. — М. : Мир, 1992. — Т. 1.
10. Гетманчук Ю. П. *Полимерная химия*. — К. : ВПЦ «Киевский университет», 2008.
11. Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Kostenko L. I. et al. // *High Energy Chem.* — 2005. — **39**, N 4. — P. 254—262.
12. Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Костенко Л. И. и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2004. — **38**, № 5. — С. 610—615.
13. Ванников А. В., Гришина А. Д. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. — М. : Наука, 1984.
14. Nonnenmacher M., OBoyl M. P., Wickramasinha H. K. // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — **58**, N 25. — P. 2921—2924.
15. Pope M., Swenberg C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. — Oxford : Univ. press, 1999.

Поступила в редакцию 20 ноября 2014 г.

## Вплив будови і вмісту карбазолілвмісних коолігомерів на дифракційну ефективність голографічних реєструючих середовищ

Ю. П. Гетманчук, М. О. Давиденко, І. І. Давиденко, О. В. Мокринська, В. О. Павлов, М. Г. Чуприна

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

*Встановлено, що при збільшенні вмісту гліцидилкарбазолільних фрагментів в їх кополімерах з  $\alpha$ -нафтлгліцидиловим ефіром зростає фотопровідність плівок, але зменшується дифракційна ефективність голограм. Середовища на основі бромвмісних коолігомерів голографічно більш чутливі через високу швидкість розрядки поверхні плівок при експонуванні і формування прихованого електростатичного зображення.*

**Ключові слова:** карбазолілвмісні коолігомери, фототермопластичні властивості, фотопровідність, голографічні середовища.

## Effect of Structure and Content of Carbazolyl-Containing Cooligomers on Diffraction Efficiency of Holographic Recording Media

Yu. P. Getmanchuk, N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, E. V. Mokrinskaya, V. A. Pavlov, N. G. Chuprina

Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

*It was found that with the increasing content of glycidyl carbazolyl fragments in their copolymers with  $\alpha$ -naphthyl glycidyl ether the photoconductivity of the films increases, but the diffraction efficiency of the holograms decreases. The media on the basis of bromine-containing cooligomers are holographically more sensitive due to the high rate of discharge of film surface during exposure and the formation of the latent electrostatic image.*

**Key words:** carbazolyl-containing cooligomers, photothermoplastic properties, photoconductivity, holographic medium.