

УДК 678.621.315.772.93

## Влияние строения олигомера на дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред

Ю. П. Гетманчук, Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко,  
Л. Р. Куницкая, Г. И. Козел, 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

*Исследованы фотофизические свойства фототермопластических голографических регистрирующих сред на основе пленочных композитов соолигомеров линейного и разветвленного строения. Установлено, что при использовании олигомеров разветвленного строения в составе голографических регистрирующих сред увеличивается дифракционная эффективность записанных голограмм.*

**Ключевые слова:** карбазолилсодержащие олигомеры, линейное и радиальное строение, фототермопластические свойства, фотопроводимость, голографические среды.

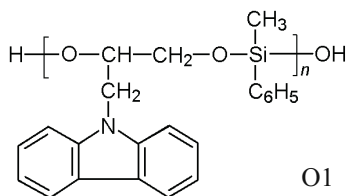
Создание новых материалов, обладающих свойством фотопроводимости в видимой и ближней ИК-области света, является весьма актуальной задачей для их практического использования в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, излучателях света, модуляторах и переключателях световых потоков, устройствах записи, хранения и обработки оптической информации. Наряду с неорганическими полупроводниками представляется перспективным использование органических олигомеров и композиций (ОК) на их основе [1—8].

Наибольший опыт создания ОК с дырочным типом проводимости накоплен для информационных сред (электрографических и голографических) [9—11]. Эти ОК апробированы в голографических регистрирующих средах (ГРС) для фототермопластического (ФТП) способа записи оптической информации [12]. ГРС для ФТП-способа записи голограмм должны обладать необходимыми реологическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью. Работы, проводимые нами в течение многих лет, позволили сделать предположение, что в фоточувствительности регистрирующего слоя фототермопластического материала, которая определяется фотопроводимостью и реологическими характеристиками, последние имеют доминирующее значение. Таким образом, вязкость, поверхностное натяжение, температура хрупкости, энергия активации вязкого течения становятся главными факторами, опреде-

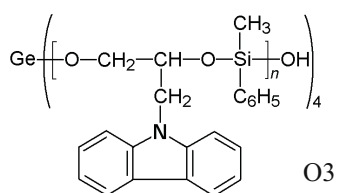
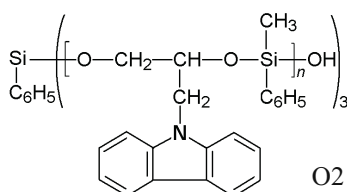
ляющими фоточувствительность олигомерной пленки. Температура размягчения и вязкость олигомерного фотопроводника тем ниже, чем короче длина его главной цепи и чем больше расстояние между громоздкими карбазольными заместителями. Наличие гетероатомов-шарниров (O, Si) повышает число разрешенных конформаций отдельных звеньев, что позволяет понизить температуру размягчения олигомера и увеличить эластичность олигомерных пленок. Однако в литературе мало освещены аспекты влияния формы молекул олигомеров на указанные выше свойства. Поэтому цель настоящей работы — проведение сравнительного анализа дифракционной эффективности голограмм в ГРС на основе олигомеров линейного и радиального строения.

Известно, что чувствительность регистрирующего слоя фототермопластического материала в большой степени определяется способностью олигомерного фотопроводника к деформации под действием поверхностного заряда. Поскольку одним из факторов, препятствующих деформации, является вязкость в расплаве, то ее уменьшение должно значительно повысить чувствительность регистрирующего слоя. Основным свойством радиальных, или звездообразных, полимеров является более низкая вязкость в расплавах и растворах по сравнению с линейными аналогами. Наличием этого свойства и был обусловлен выбор олигомерных силоксанов радиального строения для создания высокочувствительных ГРС для ФТП-способа записи голограмм.

В качестве фотопроводящих матриц ОК использовали олиго[3-(N-карбазолил)-1,2-пропилен]метилфенилсилоксан (O1) линейного строения с температурой размягчения  $T_{\text{разм}} = 63\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ :

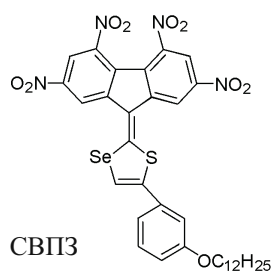


и два олигомера (O2, O3) радиального строения с температурой размягчения  $T_{\text{разм}} = 63\text{—}70\text{ }^\circ\text{C}$ :



Величину  $T_{\text{разм}}$  измеряли в капилляре диаметром 1 мм по известной методике [13]. Оказалось, что  $T_{\text{разм}}$  мало изменяется в ряду O1 — O3.

В качестве сенсibilизатора фотопроводимости ОК использовали соединение с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ):



Такое вещество и родственные соединения характеризуются достаточно высокой экстинкцией в видимом диапазоне света, способностью к эффективной фотогенерации носителей заряда и пластифицирующими свойствами пленок ОК для ГРС [14] из-за гибкой алкильной группы.

Для записи голограмм ФТП-способом ГРС готовили, так же как в работе [2, 8], в виде тонкой пленки ОК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслой  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) с сопротивлением

20 Ом/квадрат. Соотношение компонент составляло 97 % мас. соолигомера и 3 % мас. СВПЗ. Толщина пленок ОК 1,1—1,2 мкм является оптимальной в ГРС для ФТП-способа записи голограмм. Спектры оптической плотности ( $D$ ) пленок ОК измеряли с использованием спектрофотометра «Varian Gary 50».

Измерения фототермопластических характеристик ОК проводили по известной методике [12] при регистрации голограмм плоского волнового фронта. В этих экспериментах пространственная частота модулированного света была  $500\text{ мм}^{-1}$ , 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 TDS1001B «Tektronix». 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 ИТО, до полного стирания голограммы.

Исследования фотопроводящих свойств пленок ОК выполнены по следующей методике. Вначале свободную поверхность пленки ОК, так же как при записи голограмм, заряжали в коронном разряде положительными ионами до потенциала  $+(120\text{—}130)$  В относительно слоя ИТО. Для этого использовали специально разработанное устройство [12], в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения  $\sim 10$  кВ между слоем ИТО и металлической нитью над поверхностью пленки ОК. В этом устройстве расстояние между свободной поверхностью пленки ОК и металлической нитью составляет 2 см. Затем 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) [15]. В качестве датчика зонда использовали Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда 80 Гц.

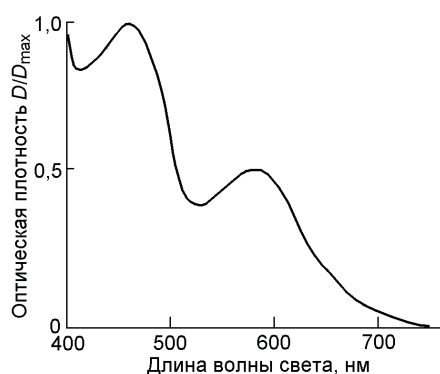


Рис. 1. Нормированный спектр поглощения пленок O1 — O3 с 3 % мас. СВПЗ.

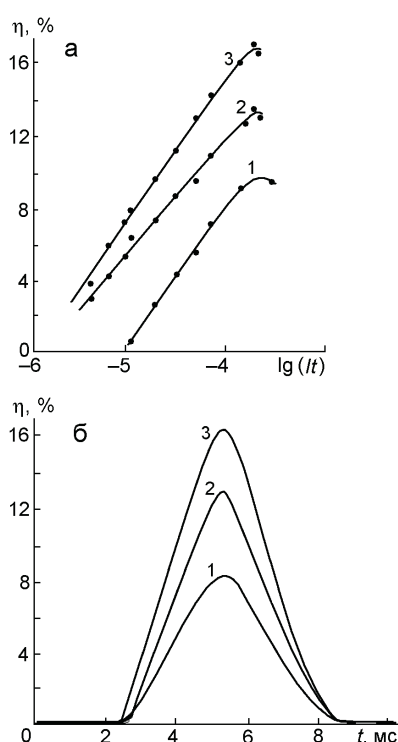


Рис. 2. *a* — Зависимость максимальной дифракционной эффективности  $\eta$  от плотности энергии света  $It$ , которая попадает на поверхность ГРС с пленкой ОК на основе O1 + 3 % мас. СВПЗ (1), O2 + 3 % мас. СВПЗ (2), O3 + 3 % мас. СВПЗ (3); *б* — эпюры кинетики нарастания и релаксации  $\eta$  после начала импульса тока проявления голограммы плоского волнового фронта в ГРС с пленками ОК O1 + 3 % мас. СВПЗ (1), O2 + 3 % мас. СВПЗ (2) и O3 + 3 % мас. СВПЗ (3) при плотности энергии  $It = 1,5 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>.

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  $40 \text{ Вт/м}^2$ . 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  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , при которой происходит формирование скрытого электростатического изображения в ГРС на этапе экспонирования голограмм.

В видимой области света пленки O1 — O3 не обладают собственным поглощением. На рис. 1 представлен нормированный график спектра оптической плотности пленок ОК на основе O1 — O3 с СВПЗ. Форма кривой и положение максимумов зависимости  $D(\lambda)$  одинаковы для этих ОК. Последнее свидетельствует о том, что диэлектрические свойства O1 — O3 одинаковы, а поглощение света в ОК определяется поглощением молекул СВПЗ.

На рис. 2, *a* представлены результаты измерения зависимости максимальной дифракционной эффективности голограммы от энергии света, которая попадает на поверхность ГРС с исследуемыми пленками ОК. Эти данные свидетельствуют о том, что при меньших значениях интенсивности света и времени экспозиции (времени облучения) пленки ОК на основе радиальных O2 и O3 имеют большую дифракционную эффективность и голографическую чувствительность по сравнению с ГРС на основе пленок с O1. Из результатов, представленных на рис. 2, *б*, следует, что образование геометрического рельефа в пленках ОК в составе ГРС начинается через 2,5 мс после начала импульса тока проявления голограммы (начала увеличения температуры пленки ОК). Это означает, что образование геометрического рельефа пленок ОК для всех ГРС начинается при одной и той же температуре, которая определяется  $T_{\text{разм}}$  и достигает своего максимума при одинаковой температуре. При этом значение  $\eta$  в ГРС на основе линейного O1 в 1,5 раза меньше относительно трехлучевого O2 и в 2 раза меньше, чем четырехлучевого O3.

Причиной наблюдаемого эффекта возрастания  $\eta$  в ГРС с пленками ОК на основе ОК1 — ОК3 может быть улучшение реологических свойств пленок олигомера или фотопроводящих свойств пленок ОК. Для окончательного выяснения влияния первой или второй причины были проведены исследования зависимости  $V_{p \text{ max}}$  от  $t_{1/2}$ . Установлено, что для всех исследуемых образцов с пленками ОК на основе O1 — O3 величина  $t_{1/2}$  составляет 0,30—0,32 с. Последнее означает, что у всех исследованных образцов их фотопроводящие свойства близки.

Таким образом, можно заключить, что увеличение дифракционной эффективности голограмм в ГРС для ФТП-способа записи возможно благодаря использо-

ванию олигомеров с разветвленным строением. Эти ГРС могут быть весьма эффективными для их практического применения [12].

### Литература

1. Huang C., Wang N., Li Y. et al. // *Macromolecules*. — 2006. — **39**. — P. 5319—5322.
2. Sariciftci S., Braun D., Zhang C. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — **62**. — P. 585—589.
3. Shi Q., Hou Y., Li Y. et al. // *Phys. Lett. A*. — 2008. — **372**. — P. 5853—5857.
4. Lin Y.-Y., Chen C.-W., Chu T.-H. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2007. — **17**. — P. 4571—4575.
5. Alet P.-J., Palacin S., Roca P. et al. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* — 2007. — **36**. — P. 231—236.
6. Kalita G., Adhikari S., Aryal H. R. et al. // *J. Phys. D*. — 2009. — **42**. — P. 115104—115109.
7. Алферов Ж. И. // *Успехи химии*. — 2013. — **82**, № 7. — С. 587—596.
8. Heeger A. J. // *Adv. Mater.* — 2014. — **26**. — P. 10—28.
9. Panasyuk L. M., Nastas A. M. // *Optics and Spectroscopy*. — 2003. — **94**, N 6. — P. 959—964.
10. Chirita A. // *J. Modern Opt.* — 2010. — **57**. — P. 854—858.
11. Гусев М. Е., Воронин А. А., Гуревич В. С. и др. // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2011. — **2**, № 1. — С. 23—39.
12. Davidenko N. A., Getmanchuk Yu. P., Mokrynskaya E. V. et al. // *Appl. Opt.* — 2014. — **53**. — P. B242—B247.
13. *Органікум* / Под ред. Е. В. Ивойлової. — М. : Мир, 1992. — Т. 1.
14. Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Kostenko L. I. et al. // *High Energy Chem.* — 2005. — **39**, N 4. — P. 254—262.
15. Nonnenmacher M., OBoyl M. P., Wickramasinha H. K. // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — **58**, N 25. — P. 2921—1924.

Поступила в редакцию 15 декабря 2014 г.

## Вплив будови олігомера на дифракційну ефективність голографічних реєструючих середовищ

Ю. П. Гетьманчук, М. О. Давиденко, І. І. Давиденко, Л. Р. Куницька, Г. І. Козел, 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

*Досліджено фотофізичні властивості фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ на основі пліткових композитів соолігомерів лінійної та розгалуженої структури. Встановлено, що при використанні олігомерів розгалуженої структури у складі голографічних реєструючих середовищ зростає дифракційна ефективність записаних голограм.*

**Ключові слова:** карбазолілвмісні олігомери, лінійна і радіальна будова, фототермопластичні властивості, фотопровідність, голографічні середовища.

## Influence of Structure of Oligomer on Diffraction Efficiency of Holographic Recording Media

Yu. P. Getmanchuk, N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, L. R. Kunitskaya, G. I. Kozel, 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

*The photophysical properties of the photothermoplastic holographic recording media based on film composites of cooligomers of linear and branched structure are investigated. Increase of diffraction efficiency of the recorded holograms was observed when cooligomers with branched structure were used in the holographic recording media.*

**Key words:** carbazolyl-containing oligomers, linear and radial structure, photothermoplastic properties, photoconductivity, holographic media.