

УДК 541.49; 621:373

Влияние внешнего электрического поля на дифракционную эффективность поляризационных голограмм в пленках сополимера 4-((2-нитрофенил) diaзенил) фенилметакрилата с октилметакрилатом

Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко, В. А. Павлов,
С. Л. Студзинский, В. В. Тарасенко, Н. Г. Чуприна

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

В пленках сополимера 4-((2-нитрофенил) diaзенил) фенилметакрилата с октилметакрилатом получены голограммы плоского волнового фронта для параллельной и ортогональной ориентации поляризации световых лучей и исследовано влияние внешнего электрического поля на их дифракционную эффективность. Обнаружено два эффекта влияния электрического поля на дифракционную эффективность восстановленных голограмм: быстрый, который проявляется в уменьшении дифракционной эффективности, и медленный, который проявляется в увеличении дифракционной эффективности. Механизм формирования скрытого голографического изображения и влияние на него электрического поля связаны не с фотополупроводниковыми свойствами пленок, а с формированием оптической анизотропии изомеров азобензольных групп и регулярного геометрического рельефа поверхности пленок.

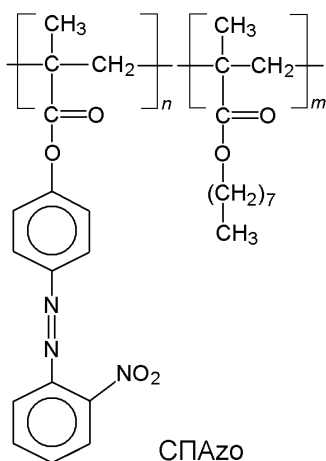
Ключевые слова: азотсодержащие сополимеры, фотоиндуцированная оптическая анизотропия, поляризационная голография, термопластические свойства, рельеф поверхности.

Пленки полимерных композитов с мономерами азокрасителей или содержащие химически связанные с основной полимерной цепью азобензольные боковые группы проявляют фотоактивные свойства [1—3], и их можно использовать для создания электрооптических модуляторов [4] света и регистрирующих сред (РС) для поляризационной голографии [5—7]. Под действием линейно поляризованного света в этих пленках появляется фотоиндуцированная оптическая анизотропия (ФИА), которая вызвана процессами *транс-цис*-изомеризации азобензольных групп. Этот эффект является определяющим для использования рассматриваемых материалов в качестве РС для поляризационной голографии [8]. Так как ФИА обусловлена ориентацией хромофоров с дипольными моментами, то следует ожидать расширения возможностей РС путем управления ориентацией этих дипольных моментов внешним электрическим полем. Однако до настоящего времени не достаточно изучены особенности и механизм такого управления в реальных РС после записи в них

поляризационных голограмм. Поэтому цель настоящей работы — исследование зависимости дифракционной эффективности при записи и релаксации голограмм в пленках сополимера азобензола с октилметакрилатом, влияния внешнего электрического поля на дифракционную эффективность, а также выяснение роли термопластических свойств сополимера в формировании скрытого голографического изображения.

Для исследований синтезирован сополимер поли[[4-((2-нитрофенил) diaзенил) фенилметакрилат-со-октилметакрилат] (СПАzo), где $n : m = 1 : 5$. Температура размягчения $T_{\text{разм}} = 30 \pm 1$ °С. При выборе этого сополимера руководствовались целью получить вещества с высоким дипольным моментом азобензольных фрагментов и низкой температурой размягчения для приобретения ими термопластических свойств.

Образцы для исследований готовили в виде структур (стеклянная подложка) — ИТО — (пленка



СПАzo), где ИТО — прозрачный электропроводящий слой $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. Пленки СПАzo приготавливали путем полива раствора сополимера в хлористом метиле на стеклянные подложки со слоем ИТО, сушки в течение 24 ч в термошкафу при температуре $+80^\circ\text{C}$. Толщина пленок СПАzo 1,8—2,0 мкм. В этих образцах измеряли спектры оптической плотности (D) с помощью спектрофотометра «Varian Cary 50» в диапазоне длины волны света $\lambda = 400\text{—}700$ нм, величину электрического потенциала (V_p) поверхности пленок после зарядки в коронном разряде без облучения и при облучении светом лазера с длиной волны излучения $\lambda = 532$ нм. После зарядки в коронном разряде значение ($V_{p \text{ max}}$) потенциала поверхности пленок относительно слоя ИТО составляло $+(180\text{—}200)$ В, что соответствует напряженности электрического поля внутри пленки $E = 1 \cdot 10^8$ В/м. Для создания коронного разряда использовали специально разработанное устройство, в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения ~ 10 кВ между слоем ИТО и металлической нитью над поверхностью пленки. Для измерения $V_{p \text{ max}}$ и V_p применяли методику с использованием динамического зонда (метод Кельвина). В качестве датчика зонда использовали Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда 80 Гц. Кинетику $V_p(t)$ при облучении пленок СПАzo светом регистрировали с использованием запоминающего осциллографа «Tektronix TDS1001B». Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивали по отрезку времени ($t_{1/2}$), за который величина $V_{p \text{ max}}$ уменьшается в 2 раза. Для записи голограмм плоского волнового фронта использовали полупроводниковый лазер с $\lambda = 532$ нм при соотношении интенсивности света в объектном (I_1) и опорном (I_2) лучах 1 : 1, пространственная частота 600 мм^{-1} . Мощность излучения лазера 50 мВт. Интенсивность света $I_1 + I_2$ перед РС изменяли с помощью серых светофильтров в диа-

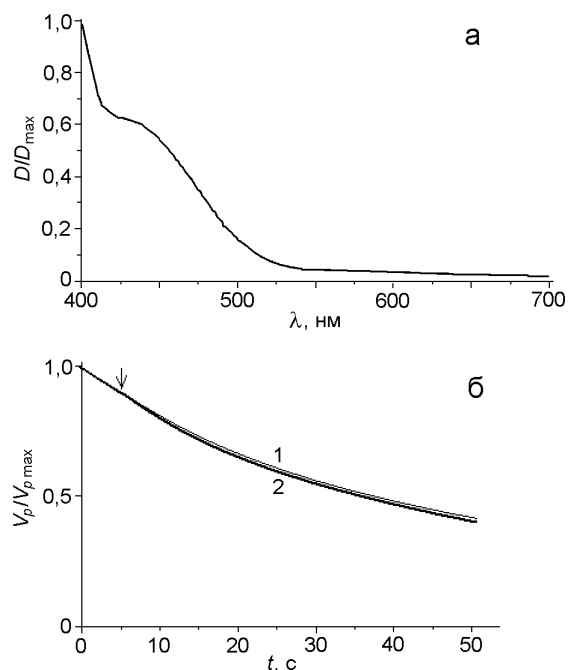


Рис. 1. *a* — Нормированный спектр оптической плотности РС с пленкой СПАzo; *б* — кинетика релаксации потенциала свободной поверхности РС с пленкой СПАzo после ее зарядки в коронном разряде без облучения (1) и при облучении светом лазера (2), где момент включения света отмечен стрелкой.

пазоне $3 \cdot 10^2\text{—}1 \cdot 10^4$ Вт/м². Величину дифракционной эффективности (η) голограммы плоского волнового фронта определяли по общепринятой методике [9] как отношение интенсивности света в -1 -м порядке дифракции к интенсивности опорного луча I_2 . Измеряли зависимости η от времени (t) после начала и завершения экспонирования голограммы. Эти зависимости сравнивали для параллельной ($\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$) и перпендикулярной ($\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$) ориентации электрических векторов падающих объектной (\mathbf{e}_1) и опорной (\mathbf{e}_2) световой волны. Кроме того, после записи голограммы в процессе ее релаксации измеряли зависимость $\eta(E)$, для чего также использовали методику создания электрического поля в пленке СПАzo с помощью коронного разряда. Каждое новое измерение проводили на новом участке РС для исключения влияния предыдущего эксперимента (памяти о записи голограммы). Все измерения проведены при комнатной температуре.

На рис. 1, *a* представлен нормированный спектр оптической плотности образцов. Спектры подобны тем, которые наблюдаются для азосоединений [4, 5] и определяются длинноволновым поглощением хромофоров — азобензольными группами. На рис. 1, *б*

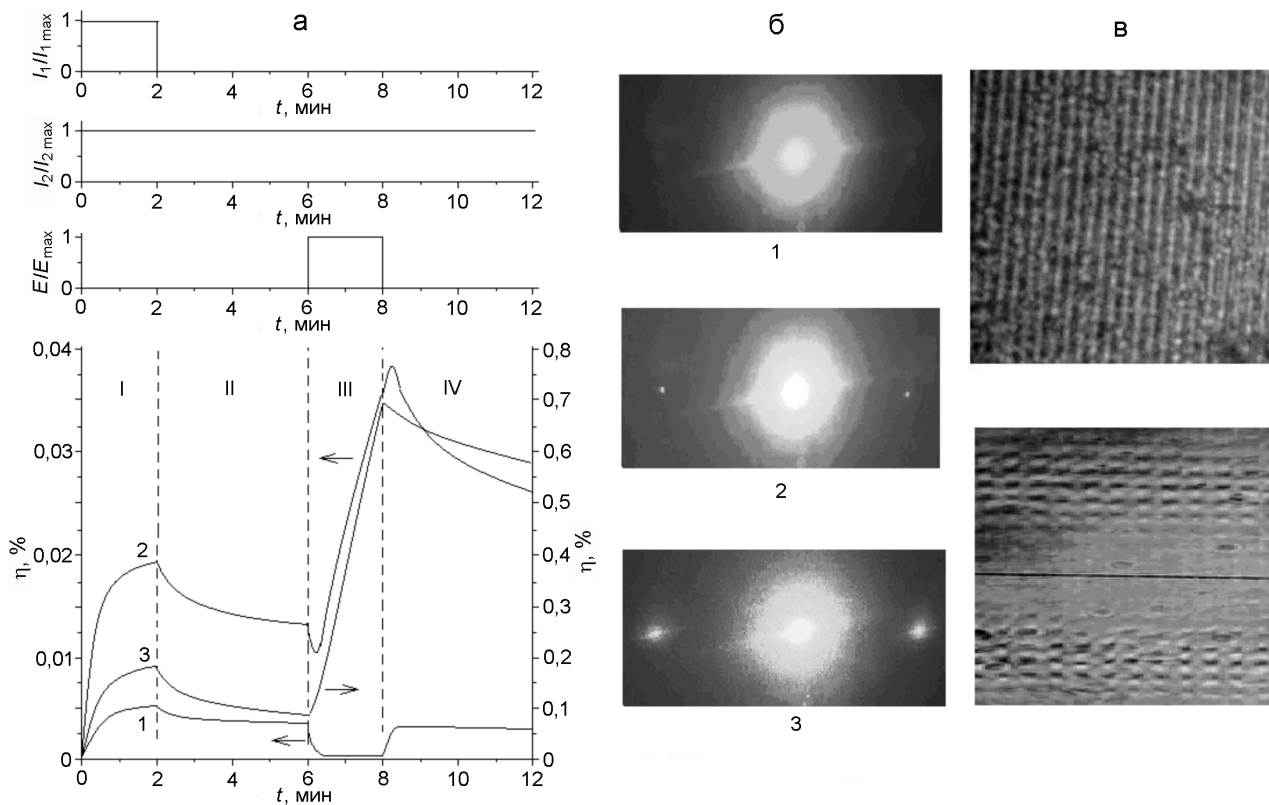


Рис. 2. *a* — Эпюры зависимости $I_1(t)$, $I_2(t)$, $E(t)$ и $\eta(t)$ в РС с пленкой СПАзо для случая $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ при записи голограмм плоского волнового фронта с суммарной интенсивностью $I_1 + I_2 = 6 \cdot 10^2$ (1), $2,5 \cdot 10^3$ (2) и $1 \cdot 10^4$ Вт/м² (3); *б* — фотографии экрана, на который спроецировано восстановленное изображение голограммы плоского волнового фронта в конце временного интервала III, полученные при измерении кривых 1—3; *в* — фотографии участка свободной поверхности РС с пленкой СПАзо после записи голограммы плоского волнового фронта и в конце временного интервала IV для $I_1 + I_2 = 1 \cdot 10^4$ Вт/м², полученные с использованием интерференционного микроскопа МИИ-4 в режиме обычного (верхняя фотография) и интерференционного (нижняя фотография) микроскопа.

представлены графики зависимости $V_p(t)$, из которых видно, что после зарядки пленки СПАзо в коронном разряде потенциал поверхности пленки быстро уменьшается ($t_{1/2} = 30 \pm 2$ с) и эта скорость спада потенциала практически не изменяется при облучении светом. Последнее свидетельствует о низкой фотопроводимости по сравнению с темновой электропроводностью пленок СПАзо.

В исследуемых образцах с пленками СПАзо записаны голограммы в случае $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ и $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$, а также обнаружено влияние внешнего электрического поля на η . На рис. 2, *a* представлены графики зависимости $\eta(t)$ для случая $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ в процессе записи голограммы (участок I), при релаксации η после выключения объектного луча (участок II), во время включенного коронного разряда (участок III), после выключения коронного разряда (участок IV). При малых значениях $I_1 + I_2$ (рис. 2, *a*, кривая 1) во внешнем электрическом поле η достаточно быстро умень-

шается, а после выключения поля η также быстро восстанавливается (рис. 2, *a*, кривая 1). С возрастанием $I_1 + I_2$ в зависимостях $\eta(t, E)$ наблюдается уже два эффекта (рис. 2, *a*, кривая 2): увеличение времени релаксации η и появление нового достаточно значительного медленного нарастания η в электрическом поле. При более высокой интенсивности экспозиции скорость релаксации еще больше уменьшается, а внешнее электрическое поле приводит к возрастанию η на порядок (рис. 2, *a*, кривая 3). Тенденции изменения η иллюстрируют фотографии экрана (рис. 2, *б*), на который спроецированы изображения восстановленных голограмм плоского волнового фронта в конце временного участка III. О поляризационной природе записанных голограмм свидетельствует тушение дифракционных порядков при изменении поляризации восстанавливающего луча от условия $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ к $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$. В случае регистрации голограмм $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ закономерности $\eta(t, E)$ подобны,

хотя величина η в 2—3 раза меньше, а время релаксации η больше, чем на рис. 2, а.

Так как фотопроводимость пленок СПАзо незначительна по сравнению с темновой электропроводностью (рис. 1, б), то можно считать, что в формировании скрытого изображения голограмм фотопроводящие свойства этих пленок не имеют определяющего значения. Согласно [10] под действием линейно поляризованного света из области поглощения азохромофоров происходит *транс-цис*-изомеризация азобензольных фрагментов. Для используемой в экспериментах геометрии силовые линии напряженности электрического поля \mathbf{E} направлены перпендикулярно к плоскости образца РС и при малой толщине пленки СПАзо электрические векторы \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 и \mathbf{E} можно считать коллинеарными. Во внешнем электрическом поле дипольные моменты азохромофоров в объеме пленки переориентируются вдоль силовых линий \mathbf{E} и при этом происходит нивелирование ФИА [5]. Последнее проявляется в уменьшении η при включении электрического поля (рис. 2, а, кривые 1 и 2). Разницу времени релаксации записи голограмм для $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ и $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ можно пояснить различием структурной перестройки полимерной матрицы, которая происходит в пленке СПАзо при интенсивной *транс-цис*-изомеризации боковых азобензольных групп. Такой эффект был обнаружен ранее [11—14], и считается, что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за длительное хранение записи голограмм.

При большой интенсивности света возможен локальный разогрев возбужденных светом азобензольных хромофоров. Последнее должно приводить к увеличению их подвижности и структурной перестройке в полимере. Если температура размягчения полимерной матрицы не большая, что имеет место для СПАзо, то при большой интенсивности $I_1 + I_2$ локальный разогрев в области формирования интерференционной картины может приводить к размягчению и формированию геометрического рельефа полимерной пленки, как это происходит в РС для записи голограмм фототермопластическим (ФТП) способом [15]. В коронном разряде так же, как в ФТП способе, начальный регулярный рельеф поверхности возрастает и при этом растет η (рис. 2, а, кривые 2 и 3). Наличие регулярного рельефа поверхности пленки СПАзо в участке записи голограммы плоского волнового фронта и усиленного воздействием коронного разряда демонстрируют микрофотографии на рис. 2, а. На этих фотографиях модуляция геометрического рельефа поверхности пленки СПАзо составляет ~0,2 мкм, что обеспечивает высокую дифракционную эффективность РС. Так как «залечивание» рельефа

поверхности пленки происходит более медленно, чем релаксация скрытого голографического изображения в поляризационно-чувствительных РС, то наличие такого рельефа увеличивает время релаксации η в целом (рис. 2, а, участки II и IV).

Из результатов работы следует, что при наличии термопластических свойств (малые температуры размягчения) во внешнем электрическом поле достаточно быстро происходит ориентация дипольных моментов азобензольных групп по направлению силовых линий этого поля, из-за чего происходит гашение голографического изображения. Для больших интенсивностей света при записи голограмм те же термопластические свойства являются причиной формирования поверхностного рельефа, который может быть усилен с помощью коронного разряда. Таким образом, пленки полученного сополимера азомономера с октилметакрилатом могут быть использованы для записи и длительного хранения поляризационных голограмм (десятки лет, что наблюдается для РС в ФТП-способе записи). Полученные результаты позволяют использовать свойства РС для расширения возможностей поляризационной голографии, а именно управления световыми потоками с помощью внешнего электрического поля.

Литература

1. *Holograms* — recording materials and applications / Ed. I. Naydenova. — Rijeka, Croatia : Intech, 2011.
2. Yesodha S. K., Pillai C. K. S., Tsutsumi N. // *Progr. Polym. Sci.* — 2004. — **29**. — P. 45—74.
3. Che P., He Ya., Wang X. // *Macromolecules*. — 2005. — **38**. — P. 8657—8663.
4. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Savchenko I. A. et al. // *J. Appl. Phys.* — 2008. — **103**, N 9. — P. 094223—094227.
5. Nikolova L., Ramanujam P. S. *Polarization holography*. — Cambridge, UK : Cambridge univ. press, 2009.
6. Yoshimura T. *Thin-film organic photonics: molecular layer deposition and applications*. — Boca Raton etc. : CRC press, 2011.
7. Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Павлов В. А. и др. // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2009. — **45**, № 1. — С. 46—49. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 1. — P. 54—57 (Engl. Transl.)].
8. Качичавили Ш. Д. *Поляризационная голография*. — Л. : Наука, 1989.
9. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. *Оптическая голография*. — М. : Мир, 1973.
10. Помогайло А. Д., Джардималиев Г. И. // *Высокомолекуляр. соединения А*. — 2004. — **46**. — С. 437—453.
11. Freiberg S., Lagugne-Labarthe F., Rochon P., Natansohn A. // *Macromolecules*. — 2003. — **36**. — P. 2680—2688.

12. Cojocariu C., Rochon P. // *Macromolecules*. — 2005. — **38**. — P. 9526—9538.
13. Ono H., Kawatsuki N. // *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*. — 2005. — **7**, N 1. — P. 9—16.
14. Woo-Hyuk Jung, Eun-Ju Ha, Il doo Chung, Jang-Oo Lee // *Macromol. Research*. — 2008. — **16**, N 6. — P. 532—538.
15. Гетманчук Ю. П., Давиденко Н. А., Давиденко И. И. и др. // *Теорет. и эксперим. химия*. — 2015. — **51**, № 2. — С. 96—99. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 2. — P. 104—108 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 19 сентября 2016 г.
В окончательном варианте 28 сентября 2016 г.

Вплив зовнішнього електричного поля на дифракційну ефективність поляризаційних голограм у плівках кополімеру 4-((2-нітрофеніл)діазеніл)фенілметакрилату з октилметакрилатом

М. О. Давиденко, І. І. Давиденко, В. О. Павлов,
С. Л. Студзинський, В. В. Тарасенко, М. Г. Чуприна

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

У плівках кополімеру 4-((2-нітрофеніл)діазеніл)фенілметакрилату з октилметакрилатом одержано голограми плаского хвильового фронту для паралельної і ортогональної орієнтації поляризації світлових променів та досліджено вплив зовнішнього електричного поля на їх дифракційну ефективність. Знайдено два ефекта впливу електричного поля на дифракційну ефективність відтворених голограм: швидкий, який проявляється у зменшенні дифракційної ефективності, і повільний, який проявляється у збільшенні дифракційної ефективності. Механізм формування прихованого голографічного зображення і вплив на це приховане зображення електричного поля пов'язані не з фотонапівпровідниковими властивостями плівок, а з формуванням оптичної анізотропії ізомерів азобензольних груп і регулярного геометричного рельєфу поверхні плівок.

Ключові слова: азотвмісні кополімери, фотоіндукована оптична анізотропія, поляризаційна голографія, термопластичні властивості, рельєф поверхні.

Influence of External Electric Field on Diffraction Efficiency of Polarization Holograms in the Films of 4-((2-Nitrophenyl)diazanyl)phenyl Methacrylate Copolymers with Octylmethacrylate

N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, V. A. Pavlov,
S. L. Studzinsky, V. V. Tarasenko, N. G. Chuprina

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

Holograms of the flat wave front for parallel and orthogonal orientation of polarization of the light beams were registered in the films of 4-((2-nitrophenyl)diazanyl)phenyl methacrylate copolymers with octylmethacrylate. Effect of external electric field on their diffraction efficiency was investigated. Two effects of the electric field influence on the diffraction efficiency of reconstructed holograms were observed. Quick effect reveals itself in decrease of the diffraction efficiency. Slow effect is manifested in growth of the diffraction efficiency of reconstructed holograms. Nature of formation of latent holographic image and effect of the external electric field are attributed not to the photoconducting properties of the films but to the formation of optical anisotropy of isomers of azobenzene groups and to the formation of regular surface relief of the films.

Key words: azobenzene-containing copolymers, photoinduced optical anisotropy, polarization holography, thermoplastic properties, surface relief.