

УДК 541.49; 621:373

Влияние дипольного момента азохромофоров на информационные характеристики полимерной регистрирующей среды для поляризационной голографии

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

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

На основе новых сополимеров азобензольных мономеров с октилметакрилатом созданы регистрирующие среды для поляризационной голографии и исследованы их электрофизические и информационные свойства. Обнаружено, что возрастание дифракционной эффективности голограмм во внешнем электрическом поле имеет большую скорость для сополимеров, у которых азохромофоры обладают большим дипольным моментом.

Ключевые слова: поляризационная голография, асополимеры, дифракционная эффективность, коронный разряд, рельеф поверхности.

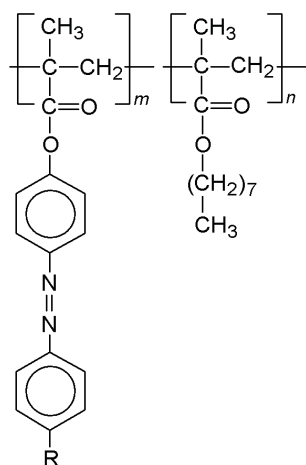
Пленки полимерных композитов с мономерами азокрасителей или полимеров, содержащие азобензольные группы, проявляют фотоактивные свойства и их можно использовать для создания электрооптических модуляторов света и регистрирующих сред (РС) для поляризационной голографии [1—7]. При облучении линейно поляризованным светом из области поглощения *транс*-изомеров в этих пленках появляется фотоиндуцированная оптическая анизотропия, которая вызвана процессами *транс-цис*-изомеризации азобензольных групп. Реакция фотоизомеризации азобензольных хромофоров может вызвать конформационные изменения на молекулярном уровне, и в аморфных пленках могут образовываться устойчивые рельефы поверхности [3—6]. Начиная с тонких слоев полимеров, содержащих азобензольные группы, можно создать множество фотонных элементов, таких как дифракционные решетки, массивы микролинз, плазмонные датчики, просветляющие покрытия и наноструктурированные преобразователи световой поляризации. Голограммы, записанные на этих полимерах, являются стабильными при хранении ниже температуры размягчения (T_s). Однако подавляющее количество азобензольных функциональных полимеров имеют T_s в пределах от 70 до 250 °С. Поэтому перед записью поляризационных

голограмм РС подогревают [8, 9] до температуры, которая близка к T_s . Рельефы поверхности РС могут быть стерты оптически даже ниже T_s или путем нагревания образцов выше T_s .

В работе [10] впервые предложен способ управления дифракционной эффективностью (η) поляризационных голограмм с использованием внешнего электрического поля, создаваемого коронным разрядом, на примере РС с сополимером, у которого T_s близка к комнатной. Эффект влияния поля пояснен усилением рельефа пленок сополимера в поляризационных голограммах и он аналогичен тому, который используется для усиления рельефа поверхности фотопроводящих пленок в фототермопластическом способе записи голограмм [11, 12]. Так как эффект усиления η поляризационных голограмм в электрическом поле обусловлен электростатическими силами, то следовало ожидать, что важными являются электрофизические и диэлектрические свойства полимеров, в составе которых присутствуют азобензольные фрагменты. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния дипольного момента хромофоров таких полимерных материалов на информационные характеристики РС для традиционного способа записи поляризационных

голограмм и с использованием эффекта усиления в электрическом поле.

Для исследований синтезированы сополимеры 1—3, структурные формулы которых имеют общий вид



где $m : n = 1 : 1$, R — CH_3 (1), OCH_3 (2), Br (3).

Состав и структуру синтезированных веществ идентифицировали методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и УФ-спектроскопии. Элементный анализ полученных соединений проводили на элементном CHNOS-анализаторе «Vario Micro Cube» («Elementar GmbH»). Спектры ЯМР ^1H полученных веществ снимали на спектрометре «Mercury-400» («Varian») в $\text{DMCO-}d_6$ с внутренним стандартом тетраметилсиланом. Ряд заместителей выбран исходя из того, что в модельном ряду толуол, метоксибензол, бромбензол дипольный момент увеличивается от 0,63 до 0,80 и 1,52 Д [13]. Так как обычно конформация азобензольных фрагментов соответствует *транс*-изомерам [14], то есть основание считать, что в выбранном ряду азобензольных фрагментов увеличивается их дипольный момент. Температуру размягчения полимерных пленок (ПП) 1—3 измеряли по известной методике [15]. Такой методикой определено, что T_g для ПП 1—3 одинакова и составляет 29 ± 1 °С.

Для исследований приготавливали образцы со свободной поверхностью стеклянная подложка — ИТО — ПП и образцы сэндвич-структуры стеклянная подложка — ИТО — ПП — Ag. Электрод Ag готовили путем нанесения серебряной пасты ELETROLUB на поверхность ПП. ПП приготавливали путем полива раствора сополимера в хлористом метиле на стеклянные подложки со слоем ИТО, сушки в течение 24 ч в термощкафу при температуре 80 °С. Толщина ПП составляла 1,8—2,0 мкм и ее измеряли с помощью интерференционного микроскопа. В образцах со свободной поверхностью ПП измеряли

спектры оптической плотности (D) и интенсивности (I_L) люминесценции, величину электрического потенциала (V_p) поверхности ПП после зарядки в коронном разряде без облучения и при облучении светом лазера с длиной волны излучения $\lambda = 532$ нм. Этот же лазер использовали для возбуждения фотолюминесценции. Коронный разряд создавали при положительном или отрицательном потенциале коронирующего электрода относительно слоя ИТО. Сразу после зарядки в коронном разряде значение потенциала поверхности пленок относительно слоя ИТО (V_p^{max}) составляет $\pm(180\text{—}200)$ В, что соответствует напряженности электрического поля внутри пленки $\sim 1 \cdot 10^8$ 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 ПП. Такое устройство используется для записи рельефных голограмм фототермопластическим способом [10, 11]. Для измерения V_p^{max} и V_p применяли методику с использованием динамического зонда (метод Кельвина). В качестве датчика зонда использовали серебряный диск диаметром 4 мм. Частота колебания зонда 80 Гц. Кинетику $V_p(t)$ регистрировали с использованием запоминающего осциллографа. Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивали по отрезку времени ($t_{1/2}$), за который величина V_p^{max} уменьшается в 2 раза. В образцах сэндвич-структуры измеряли тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и емкость (C) в зависимости от частоты (f) синусоидального переменного электрического напряжения, приложенного к электрическим контактам.

Для записи голограмм плоского волнового фронта в образцах со свободной поверхностью ПП использовали полупроводниковый лазер с $\lambda = 532$ нм при соотношении интенсивности света в объектном (I_1) и опорном (I_2) лучах 1 : 1, пространственная частота 300 мм^{-1} . Интенсивность света $I_1 + I_2$ перед РС составляла $5 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$. Величину дифракционной эффективности η голограммы плоского волнового фронта определяли по общепринятой методике как отношение интенсивности света в -1 -м порядке дифракции к интенсивности опорного луча I_2 . Запись голограмм проводили для перпендикулярной ($\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$) ориентации электрических векторов падающих объектной (\mathbf{e}_1) и опорной (\mathbf{e}_2) световой волны. Именно этот случай соответствует условию записи фазовых поляризационных голограмм, где в плоскости схождения лучей есть модуляция поляризации и нет модуляции интенсивности света. Кроме того, после записи голограммы измеряли зависимость η от

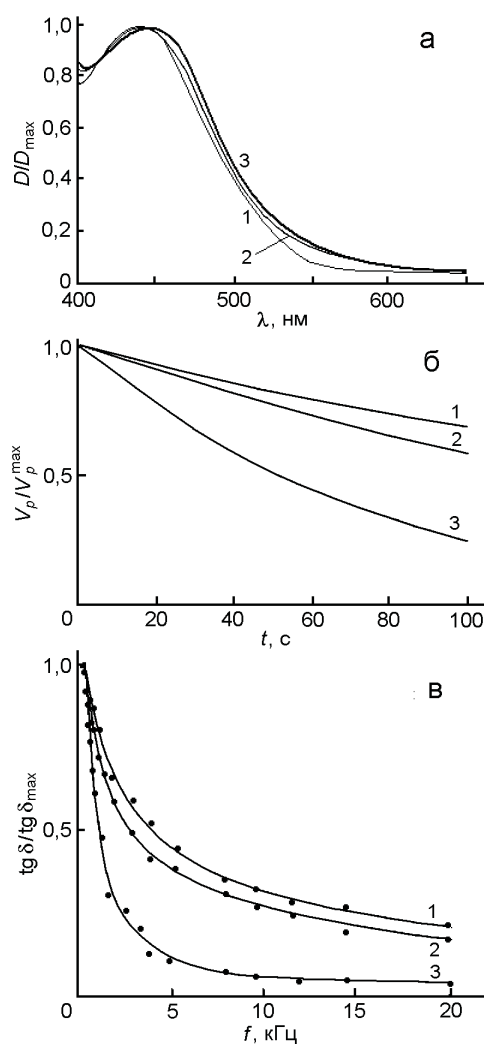


Рис. 1. а — Нормированный спектр оптической плотности РС с ПП 1 (1), 2 (2), 3 (3); б — зависимость V_p^{\max}/V_p от времени t после зарядки свободной поверхности ПП в коронном разряде в образцах с ПП 1 (1), 2 (2), 3 (3); в — зависимость $\text{tg } \delta(f)$ в образцах сэндвич-структуры с ПП 1 (1), 2 (2), 3 (3).

времени воздействия на ПП коронного разряда. В этих экспериментах использовали описанную выше методику и устройство для создания коронного разряда. Все измерения проведены при комнатной температуре 20 °С.

На рис. 1, а представлены нормированные спектры оптической плотности ПП с 1—3. В видимой области поглощение этих пленок определяется длинноволновым краем поглощения азохромофоров. Флуоресценция этих же образцов при возбуждении используемым лазером не обнаружена, и $I_L = 0$ на фоне шума. Образцы ПП с 1—3 характеризуются высокой электропроводностью, что проявляется в быстром спаде поверхностного потенциала ПП после

их зарядки в коронном разряде (рис. 1, б). Скорость изменения V_p возрастает при переходе от ПП с 1 к 2 и 3, не зависит от полярности потенциала коронирующего электрода и практически не изменяется при облучении светом. Это означает, что электропроводность исследуемых пленок в основном определяется ионной и/или поляризационной проводимостью. Так как характерное время разрядки поверхности ПП уменьшается в ряду 1—3, то следует считать, что в этом ряду увеличивается электропроводность и это может быть связано с возрастанием дипольного момента азобензольных групп: чем больше дипольный момент, тем больше проводимость. Последнее подтверждается результатами измерений зависимостей $\text{tg } \delta(f)$ и $C(f)$. На рис. 1, в представлены графики зависимости $\text{tg } \delta(f)$, измеренные в образцах сэндвич-структуры с ПП 1—3. Увеличение чувствительности к изменению направления силовых линий электрического поля наблюдается в ряду образцов с 1—3, в котором возрастает дипольный момент азобензольных групп. При этом во всех образцах C практически (с точностью 10 %) не зависит от f . Так как в исследуемых ПП температура T_s одинакова и незначительно отличается от комнатной, то фрагментарная подвижность и чувствительность к электрическому полю должна быть больше в том сополимере, в котором есть большие дипольные моменты. Последнее и наблюдается в ряду образцов с 1—3. Отличие электрофизических свойств образцов с ПП 1—3 проявляется и в РС, созданных на их основе.

В РС с ПП 1—3 зарегистрированы голограммы плоского волнового фронта, а также обнаружено влияние внешнего электрического поля, создаваемого коронным разрядом, на η . На рис. 2, а представлены графики зависимости $\eta(t)$ в процессе записи голограммы, при релаксации η после выключения объектного луча, во время включенного коронного разряда. Во внешнем электрическом поле наблюдается значительное (в разы) нарастание η . Величина и скорость нарастания η возрастает в ряду РС с ПП 1—3. После выключения коронного разряда скрытое голографическое изображение не исчезает, что позволяет хранить образец РС с записью голограммы длительное время. Однако если время зарядки в коронном разряде большое, то рост η замедляется и η даже уменьшается. Последнее особенно заметно в РС с ПП 3. При длительном воздействии коронного разряда восстановленное голографическое изображение становится «зашумленным». Тенденции изменения η на примере РС с ПП 3 иллюстрируют фотографии экрана на рис. 2, б, в.

Так как фотопроводимость ПП 1—3 незначительна, то можно считать, что в формировании

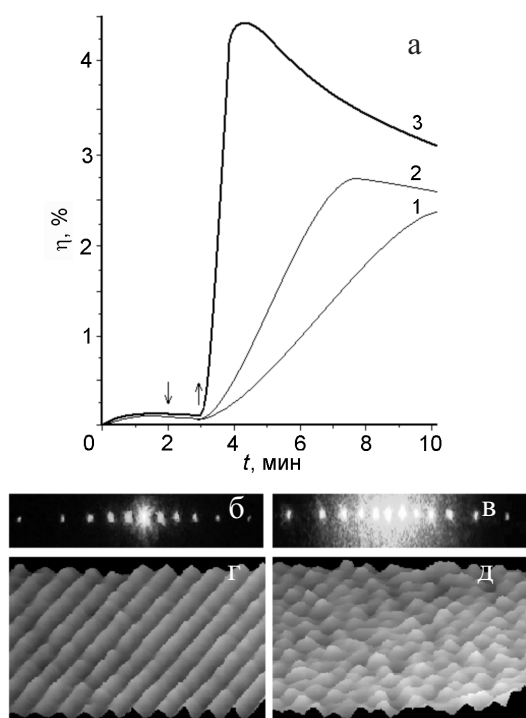


Рис. 2. *a* — Зависимость $\eta(t)$ после начала ($t = 0$) записи голограммы, выключения объектного луча в момент времени $t = 2$ мин, включения коронного разряда в момент времени $t = 3$ мин в образцах РС с ПП 1 (1), 2 (2), 3 (3); момент выключения объектного луча отмечен стрелкой, направленной вниз, а момент включения коронного разряда — стрелкой, направленной вверх; *б, в* — фотографии экрана, на который спроецировано восстановленное изображение голограммы плоского волнового фронта в РС с ПП 3 после записи голограммы в течение 2 мин и зарядки в коронном разряде в течение 1 (*б*) и 4 мин (*в*); *г, д* — 3D-изображения участка свободной поверхности РС с ПП 3 (соответствующие фотографиям *б, в*), полученные с использованием оптического микроскопа и в результате последующей цифровой обработки.

скрытого изображения голограмм фотопроводящие свойства этих пленок не имеют определяющего значения. Под действием линейно поляризованного света из области поглощения изомеров азобензольного хромофора происходит *транс-цис*-изомеризация азобензольных фрагментов. Считается [3—6], что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за длительное хранение записи голограмм. Азобензольные группы, участвующие в фотоизомеризации при экспонировании голограммы, ориентируются в соответствующих направлениях и появляются дополнительные деформирующие силы, действующие на основную полимерную цепь, что приводит к формированию геометрического рельефа поверхности ПП в РС. Модуляция поверхностного рельефа возрастает в результате воздействия ко-

ронного разряда так же, как это происходит при записи рельефных амплитудных голограмм фототермопластическим способом [10—12]. В коронном разряде осаждаемые на поверхность ионы создают в ПП электрическое поле, силовые линии которого направлены от свободной поверхности ПП к слою ИТО. При этом в минимумах и максимумах рельефа поверхности толщина полимерной пленки разная, что является причиной разной величины напряженности электрического поля в этих участках пленки. В минимумах поверхностного рельефа напряженность поля большая по сравнению с максимумами. Если температура, при которой происходит запись голограммы, близка к T_s , то состояние пленки близко к вязкотекучему и при этом силы кулоновского притяжения ионов на поверхности ПП к слою ИТО усиливают разницу толщины пленки в участках с минимумами и максимумами поверхностного рельефа. Дополнительным фактором здесь может быть и то, что в исследуемых веществах отсутствует излучательная деградация поглощаемой энергии света (при комнатной температуре $I_L = 0$), а значит, во время экспонирования голограммы часть энергии света, поглощаемого в ПП, преобразуется в колебательную энергию азохромофоров, химически связанных с основной полимерной цепью. Именно такой механизм ответственный за увеличение η в исследуемых РС под действием коронного разряда.

Так как для ПП 1—3 температура T_s одинакова и близка к комнатной, то в ряду РС с ПП 1—3 происходит возрастание амплитуды поверхностного рельефа и η из-за увеличения дипольного момента азобензольных фрагментов. Этот же механизм является причиной и возникновения зашумленности голографического изображения при длительном воздействии коронного разряда (рис. 2, *в, д*). Такой эффект поясняется возникновением хаотической «морозной» деформации поверхности пленки, которая имеет низкое значение T_s и заряжается в коронном разряде [16]. При этом поверхность пленки олигомера РС деформируется не только регулярным рельефом, который создан при записи голограммы, но и хаотическими лунками. Значительный рельеф поверхности ПП при комнатной температуре практически не релаксирует, что позволяет хранить образцы голограмм, записанных фототермопластическим способом, долгое время (десятилетиями). Обнаруженные в работе эффекты являются дополнительным инструментом для расширения возможностей управления информационными характеристиками РС для поляризационной голографии.

Литература

1. *Bian S., Williams J. M., Kim D. Yu. et al.* // J. Appl. Phys. — 1999. — **86**, N 8. — P. 4498—4507.
2. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Savchenko I. A. et al.* // J. Appl. Phys. — 2008. — **103**, N 9. — P. 094223—094227.
3. *Nikolova L., Ramanujam P. S.* Polarization holography. — Cambridge, UK : Cambridge univ. press, 2009.
4. *Yoshimura T.* Thin-film organic photonics: molecular layer deposition and applications. — Boca Raton; London; New York : CRC press, 2011.
5. *Holograms* — recording materials and applications / Ed. I. Naydenova. — Intech : Rijeka, Croatia, 2011.
6. *Primagi A., Shevchenko A.* // J. Polym. Sci. B. — 2014. — **52**. — P. 163—182.
7. *Davidenko I. I.* // Appl. Optics. — 2016. — **55**, N 12. — P. B133—B138.
8. *Simonov A. N., Uraev D. V., Kostromin S. G. et al.* // Laser Physics. — 2002. — **12**. — P. 1294—1299.
9. *Cojocariu C., Rochon P.* // Macromolecules. — 2005. — **38**. — P. 9526—9532.
10. *Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Павлов В. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 5. — С. 298—302. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 5. — P. 298—302 (Engl. Transl.)].
11. *Гетманчук Ю. П., Давиденко Н. А., Давиденко И. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 1. — С. 60—63. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 67—71 (Engl. Transl.)].
12. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Studzinsky S. L. et al.* // Appl. Optics. — 2016. — **55**, N 12. — P. B31—B35.
13. *Осипов О. А., Минкин В. И., Грановский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. — М. : Высш. шк., 1971.
14. *Wang X.* Azo polymers: synthesis, functions and applications. — Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag, 2017.
15. *Schwetlick K.* Organicum. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
16. *Nastas A. M.* // Optics and Spectroscopy. — 2003. — **95**, N 6. — P. 952—955.

Поступила в редакцию 28 февраля 2017 г.

В окончательном варианте 13 марта 2017 г.

Вплив дипольного моменту азохромофорів на інформаційні характеристики полімерного реєструючого середовища для поляризаційної голографії

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

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

На основі нових кополімерів азобензолних мономерів з октилметакрилатом створено реєструючі середовища для поляризаційної голографії і досліджено їх електрофізичні та інформаційні властивості. Знайдено, що зростання дифракційної ефективності голограм у зовнішньому електричному полі має більшу швидкість для кополімерів, у яких азохромофори мають більший дипольний момент.

Ключові слова: поляризаційна голографія, азополімери, дифракційна ефективність, коронний розряд, рельєф поверхні.

Influence of Dipole Moment of Azo Chromophore on Information Characteristics of Polymeric Recording Medium for Polarization Holography

*N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, E. V. Mokrinskaya, V. A. Pavlov,
S. L. Studzinsky, V. V. Tarasenko, L. S. Tonkopiieva, N. G. Chuprina*

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

Recording media for polarization holography based on new copolymers of azobenzene monomers with octylmethacrylate are created. Their electrophysical and information properties are investigated. It was found that growth of the diffraction efficiency of the hologram in external electric field occurs faster in copolymers with azo chromophore possessing larger dipole moment.

Key words: polarization holography, azobenzene polymers, diffraction efficiency, corona discharge, surface relief.