

УДК 678.621.315.772.93

Влияние строения азокрасителя на фотопроводимость и дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред

Н. А. Давиденко¹, И. И. Давиденко¹, А. А. Ищенко², М. А. Кудинова²,
Е. В. Мокринская¹, В. А. Павлов¹, Н. Г. Чуприна¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Институт органической химии НАН Украины
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина

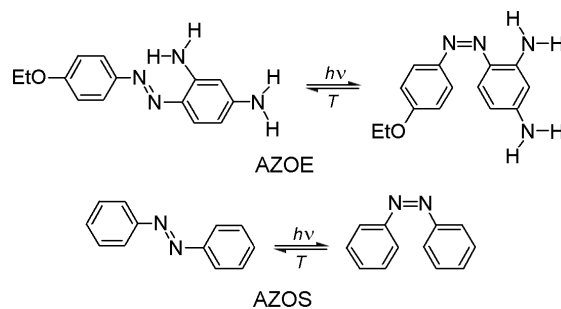
На основе пленок нефотопроводящего сополимера стирола с октилметакрилатом и добавками азокрасителей созданы регистрирующие среды для поляризационной голографии. Обнаружено, что в этих пленках при возрастании концентрации азокрасителя с электронодонорными группами в хромофоре, в отличие от незамещенного азобензола, появляется фотопроводимость и увеличивается дифракционная эффективность поляризационных голограмм, которая может также возрастать при зарядке пленок в коронном разряде. Показано, что голографические среды с такими пленками могут найти применение как для динамической поляризационной голографии, так и для длительного хранения голографической записи подобно фототермопластическим регистрирующим средам.

Ключевые слова: поляризационная голография, дифракционная эффективность, азокрасители, фотопроводимость, рельеф поверхности.

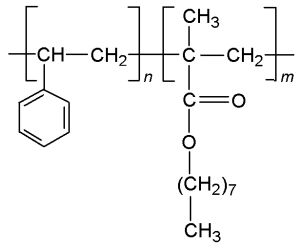
Пленки полимерных композитов (ППК) с мономерами азокрасителей или содержащие химически связанные с основной полимерной цепью азобензольные боковые группы проявляют фотоактивные свойства и их можно использовать для создания электрооптических модуляторов света и регистрирующих сред (РС) для поляризационной голографии [1—10]. Под действием линейно поляризованного света после поглощения кванта ($h\nu$) в этих пленках появляется фотоиндуцированная оптическая анизотропия (ФИА), которая вызвана *транс-цис*-фотоизомеризацией азобензольных групп. Нивелирование ФИА происходит в результате обратного процесса, например из-за тепловых колебаний молекул. Этот эффект является определяющим для использования рассматриваемых материалов в качестве РС для поляризационной голографии. Поляризационная голография и особенно методы голографической интерферометрии на ее основе позволяют получать полную информацию о световом поле исследуемых объектов. Последнее раскрывает возможности практического использования широкого круга азосоеди-

нений. Однако до настоящего времени исследуются и используются в практике в основном РС на основе азобензола. Возможности других азосоединений не достаточно изучены.

Цель настоящей работы — исследование особенностей записи поляризационных голограмм в РС с азобензольным красителем, содержащим электронодонорные группы в хромофоре (AZOE), а также возможности его использования в качестве сенситизатора фотопроводимости ППК. Для сравнения аналогичные исследования проведены также для незамещенного симметричного азобензола (AZOS):



Оба соединения являются коммерческими продуктами фирмы «Sigma-Aldrich». Они были дополнительно очищены перекристаллизацией из этанола. В качестве пленкообразующей основы РС использовали сополимер стирола с октилметакрилатом (СОМ):



где $n : m = 2 : 1$.

Выбор СОМ для этих целей определяется тем, что он соответствует требованиям к рассматриваемым РС, а именно образует оптически однородные пленки, имеет низкую температуру размягчения, которую можно регулировать соотношением $n : m$, и совместимость по растворителям с АЗОЕ и АЗОС. Отметим, что кроме СОМ для создания РС могут быть использованы и другие, но подобные по указанным свойствам полимеры. Температуру размягчения (T_s) ППК в РС с АЗОЕ и АЗОС измеряли по известной методике [11], и определено, что $T_s = 36 \pm 2$ °С.

Образцы для исследований готовили в виде структур (стеклянная подложка) — ИТО — ППК, где ИТО — прозрачный электропроводящий слой $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. ППК приготавливали путем полива раствора СОМ с N % мас. АЗОЕ и N % мас. АЗОС в тетрагидрофуране на стеклянные подложки со слоем ИТО, сушки в течение 24 ч в термощкафу при температуре 80 °С. Концентрация красителя в ППК варьировалась от 1 до 20 % мас. Толщина ППК, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, составляла 1,8—2,0 мкм. В этих образцах измеряли спектры оптической плотности (D) с помощью спектрофотометра «Varian Gary 50» в диапазоне длины волны света $\lambda = 400\text{—}700$ нм, а также величину электрического потенциала (V_p) поверхности пленок после зарядки в коронном разряде без облучения и при облучении светом светодиода с максимумом длины волны излучения $\lambda = 532$ нм. После зарядки в коронном разряде значение потенциала поверхности пленок относительно слоя ИТО составляло $V_{p \text{ max}} = +(180\text{—}200)$ 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 [12]). В качестве датчика зонда использовали Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда 80 Гц. Временную зависимость $V_p(t)$ при облучении ППК светом регистрировали с использованием запоминающего осциллографа «Tektronix TDS1001B». 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 была $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$. Величину дифракционной эффективности (η) голограммы плоского волнового фронта определяли по общепринятой методике [4—10] 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 (соответственно сравнивали η_{\parallel} и η_{\perp}). Кроме того, во время записи голограммы измеряли зависимость η от времени после включения и выключения коронного разряда. Каждое новое измерение проводили на новом участке РС для исключения влияния предыдущего эксперимента (памяти о записи голограммы). Все измерения проведены при температуре 20 °С.

На рис. 1, а представлены нормированные спектры оптической плотности ППК с $N = 1\text{—}20$ % мас., которые для каждого красителя практически совпадают и не зависят от N , что свидетельствует об отсутствии агрегации красителей в широком диапазоне N . Однако при возрастании $N > 10$ % мас. образуются неоднородности структуры ППК, которые существенно ухудшают оптические свойства. Это видно из фотографий поверхности ППК на рис. 1, в и г.

После зарядки в коронном разряде образцы с пленками СОМ и N % мас. АЗОЕ характеризуются заметной фотопроводимостью, что проявляется в достаточно быстром спаде потенциала поверхности пленок после их зарядки в коронном разряде и во время облучения светом (рис. 1, б). При увеличении N возрастают скорость спада поверхностного потенциала и величина его изменения под действием света. У образцов с пленками СОМ и N % мас. АЗОС потенциал свободной поверхности ППК медленно спадает и скорость его спада не изменяется во время облучения светом (рис. 1, б). Это свидетельствует об отсутствии фотопроводящих свойств ППК с АЗОС на $\lambda = 532$ нм.

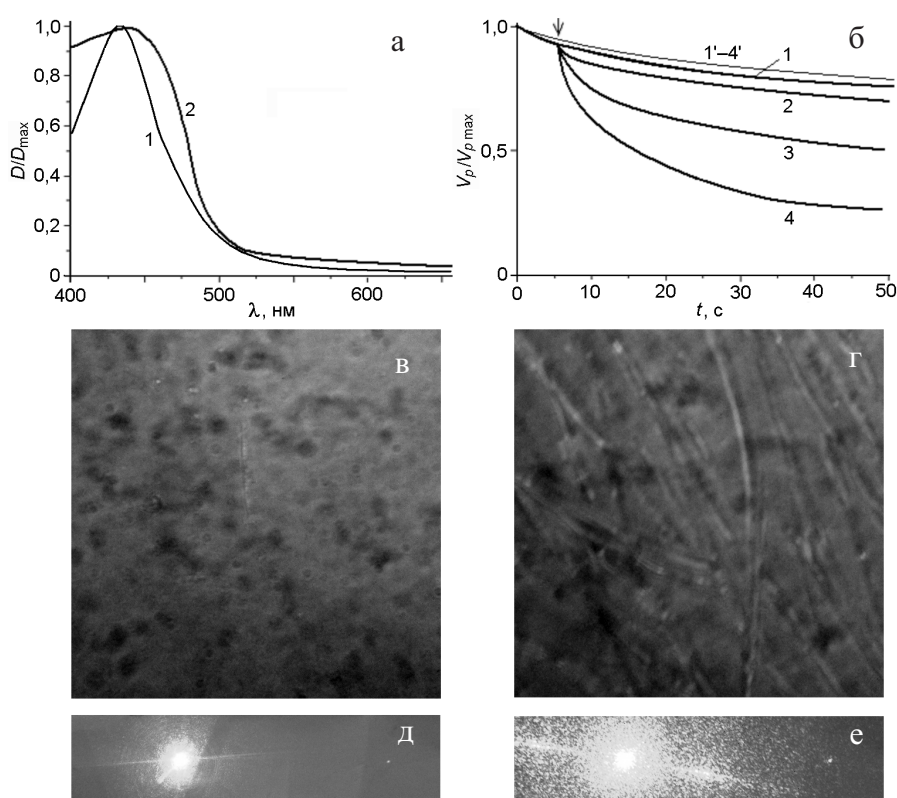


Рис. 1. *a* — Нормированный спектр оптической плотности PC с пленками COM + 1—20 % мас. AZOS (1) и COM + 1—20 % мас. AZOE (2); *б* — кинетика релаксации потенциала свободной поверхности PC с пленками COM + *N* % мас. AZOE (1—4) и COM + *N* % мас. AZOS (1'—4') после зарядки в коронном разряде без облучения (1, 1') и при облучении светом 532 нм для *N* = 1 (2, 2'), 10 (3, 3'), 20 (4, 4') (момент включения света отмечен стрелкой); *в, г* — фотографии (100×100 мкм) участка поверхности пленок COM + 10 % мас. AZOE и COM + 20 % мас. AZOE соответственно; *д, е* — фотографии экрана, на который спроецировано восстановленное изображение голограммы плоского волнового фронта (0-й и -1-й порядок дифракции) в PC с пленками COM + 10 % мас. AZOE и COM + 20 % мас. AZOE соответственно после записи голограммы в случае $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ в течение 1 мин.

Фотопроводимость пленок с AZOE можно пояснить внутренним фотоэффектом в ППК, который связан с фотогенерацией носителей заряда из молекул AZOE и транспортом неравновесных носителей по молекулам AZOE в электронейтральной полимерной матрице COM. Фотогенерация и транспорт носителей являются причиной разрядки свободной поверхности ППК с AZOE, которая предварительно была заряжена в коронном разряде. Увеличение *N*, с одной стороны, приводит к возрастанию поглощения света в ППК, а с другой стороны, способствует увеличению подвижности носителей заряда из-за уменьшения расстояния между соседними молекулами красителя AZOE, по которым осуществляется транспорт носителей. Возможность межмолекулярных электронных переходов в красителе AZOE в матрице COM связана с особенностями строения его молекул. В его бензольные кольца введены заместители с разной электронодонорностью, которые сопряжены с хромофором, вследствие чего проявляют значитель-

ный ауксохромный эффект. Это приводит к сильной поляризации хромофора, что благоприятствует переносу электрона при возбуждении из области повышенной электронной плотности одной молекулы в область пониженной плотности другой молекулы. У электронно-симметричного азобензола такой процесс не должен реализовываться.

В исследуемых PC с AZOE зарегистрированы голограммы плоского волнового фронта (рис. 1, *д, е*). При переходе от случая $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ к случаю $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ величина $\eta_{\parallel} < \eta_{\perp}$ (рис. 2), что наблюдалось и ранее в PC с азобензольными хромофорами [7—10]. Время нарастания η до стационарного значения после начала экспонирования голограммы и время релаксации η после окончания записи практически одинаково, составляет ~1 с и наблюдается в образцах PC с различной концентрацией AZOE. Увеличение *N* в ППК приводит к росту η , что связано с увеличением поглощения ППК. При этом соотношение $\eta_{\parallel} < \eta_{\perp}$ сохраняется (рис. 2). Так как ППК с *N* = 20 % мас. оптически

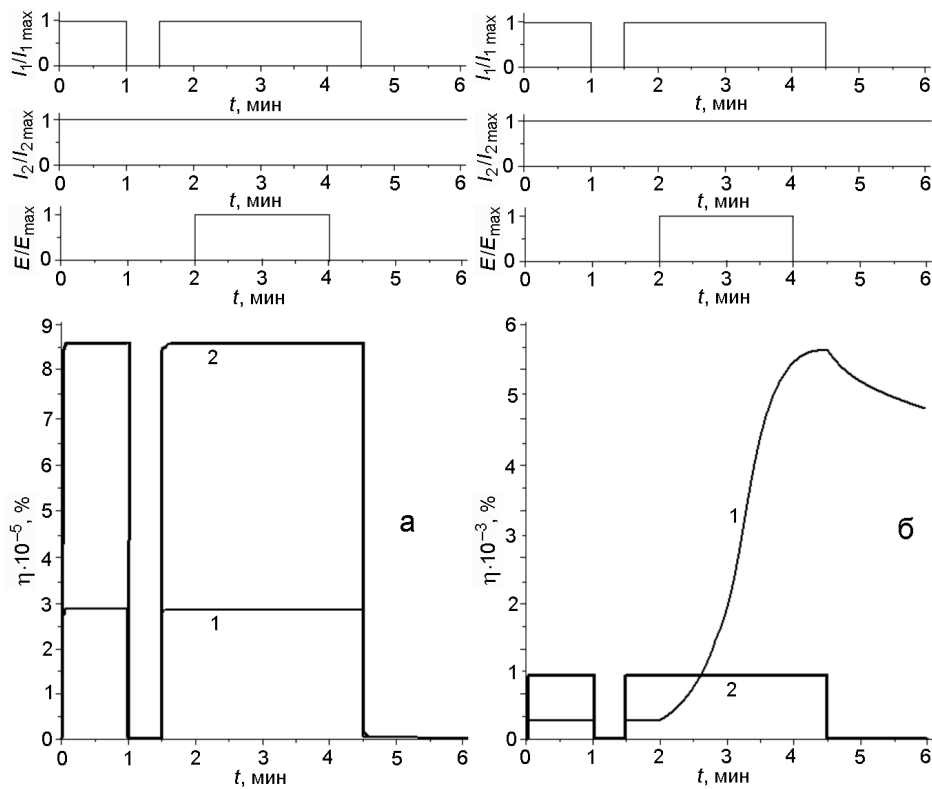


Рис. 2. Эпюры зависимости $I_1(t)$, $I_2(t)$, $E(t)$, $\eta_{\parallel}(t)$ (1) и $\eta_{\perp}(t)$ (2) в РС с пленкой COM + 1 % мас. AZOE (а) и COM + 10 мас.% AZOE (б). $I_{1\max} = I_{2\max} = 2,5 \cdot 10^3$ Вт/м², $E_{\max} = 1 \cdot 10^8$ В/м.

неоднородны из-за больших размеров агломератов AZOE (рис. 1, з), то голограммы в РС оказываются «зашумленными» (рис. 1, е). Это указывает на ограничение в выборе оптимальной концентрации красителя для создания РС с высокой голографической чувствительностью. Однако в образцах РС с $N = 10$ % мас. еще сохраняется их высокая оптическая однородность и в них можно достичь значительного увеличения η_{\parallel} посредством использования коронного разряда. Из рис. 2, б (кривая 1) видно, что если во время записи голограммы начать заряжать свободную поверхность ППК в коронном разряде, то величина η_{\parallel} возрастает в несколько раз. После выключения коронного разряда величина η_{\parallel} не релаксирует так быстро, как это происходит без воздействия коронного разряда, и результатом этого является длительное хранение голографической записи. Такой эффект усиления η в коронном разряде не наблюдается в тех же образцах РС для случая $e_1 \perp e_2$ (рис. 2, б, кривая 2) и в образцах РС с $N = 1$ % мас. (рис. 2, а, кривые 1 и 2). Это позволяет сделать вывод, что эффект усиления η с помощью зарядки свободной поверхности ППК в коронном разряде наблюдается при условии пространственной модуляции интенсивности света в интерференционной картине регистри-

руемой голограммы и при наличии фотопроводящих свойств ППК. Не трудно заметить, что такие свойства имеют РС для фототермопластического способа голограмм [13]. Такая явная аналогия позволяет привлечь к рассмотрению ранее разработанные модельные представления [13] о формировании скрытого изображения в РС с фотопроводящими ППК. В РС с AZOS нам не удалось зарегистрировать голографическую запись на $\lambda = 532$ нм ни в случае $e_1 \parallel e_2$, ни в случае $e_1 \perp e_2$. Одной из причин этого может быть малое поглощение света в этих ППК даже при $N = 20$ % мас. Но другой более существенной причиной является особенность структуры молекул AZOE в сравнении со структурой молекул AZOS, которые находятся в полимерном связующем.

Ранее исследованы эффекты влияния коронного разряда свободной поверхности ППК в РС на основе азополимеров [8—10]. Показано, что эти эффекты связаны либо с переориентацией фотоиндуцированных дипольных моментов азохромофоров во внешнем электрическом поле, что разрушает ФИА, либо с усилением начального геометрического рельефа поверхности ППК из-за наличия на свободной поверхности ППК ионов. Ионы, которые осаждаются на поверхность ППК во время действия коронного

разряда, притягиваются к электроду ИТО и создают дополнительные силы, нормальные к плоскости поверхности, для деформации ППК. Однако и в первом, и во втором случае использованы РС, в которых ППК не обладали фотопроводящими свойствами. Кроме того, все эти исследования проведены в основном с ППК, в которых азобензольные хромофоры ковалентно связаны с основной полимерной цепью [8—10]. Дополнительным фактором здесь является то, что в исследуемых веществах отсутствует излучательная деградация поглощаемой энергии света (при комнатной температуре люминесценция пленок отсутствует), а значит, во время экспонирования голограммы часть энергии света, поглощаемого в ППК, преобразуется в колебательную энергию азохромофоров. Последнее обеспечивает образование геометрического рельефа свободной поверхности ППК при регистрации голограммы как в случае $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, так и в случае $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ из-за передачи колебательной энергии от возбужденных светом хромофоров непосредственно в полимерную цепь с последующей ее перестройкой [2—5]. Такой эффект существенно усиливается при ковалентном связывании красителя и полимера [14]. В нашем случае, несмотря на то что такое связывание не реализуется, у соединения AZOE он может быть довольно ощутимым, поскольку между аминогруппой красителя и карбонильной группой сополимера СОМ возможна достаточно прочная водородная связь. В местах ее образования улучшаются условия передачи избытка энергии после фотовозбуждения азохромофоров на молекулу СОМ. Следовательно, эти места могут быть своеобразными «зародышами» поверхностного рельефа свободной поверхности ППК. У азобензола отсутствуют группы, способные образовывать водородные связи с СОМ. Поэтому у него не реализуется выше описанный голографический эффект.

Это поясняет то, что в ППК с $N = 1$ % мас. коронный разряд не влияет на голографическую запись (рис. 2, а) из-за малого поглощения света в этих пленках. Фотопроводимость таких ППК также незначительна (рис. 1, б, кривая 2). Поэтому можно считать, что в этих ППК ФИА формируется только в результате *транс-цис*-изомеризации AZOE, а время записи и релаксации голограмм определяется в основном временем этой *транс-цис*-изомеризации. Кроме того, *транс*-изомер у красителя AZOE более устойчив, чем у AZOS. Об этом свидетельствуют данные квантовохимического расчета, выполненные аналогично [15] методом DFT с использованием функционала CAM-B3LYP в базе 6-31G(d,p): образование *транс*-изомера по сравнению с *цис*-изомером выигрышнее у AZOE на 72,3 кДж/моль, тогда как у AZOS — на 62,4 кДж/моль. Это связано со стабили-

зацией *транс*-изомера AZOE межмолекулярной водородной связью между атомом водорода *орто*-аминогруппы и атома азота феноксильной группы. По данным упомянутого расчета эти атомы сближаются на расстояние 1,92 Å. Увеличение соотношения *транс-цис*-изомеров у AZOE по сравнению с AZOS при фотовозбуждении светом используемого лазера способствует более эффективному возникновению ФИА.

С увеличением N возрастает поглощение света и фотопроводимость ППК (рис. 1, б, кривая 3). Поэтому появляется возможность модуляции поверхностного заряда, создаваемого при зарядке ППК в коронном разряде. СОМ имеет достаточно низкую температуру размягчения T_s , и при увеличении D становится возможным локальный нагрев ППК в результате релаксации возбужденных состояний AZOE во время экспонирования голограммы. Поэтому можно считать, что в случае $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, когда есть пространственная модуляция света в интерференционной картине светового поля, из-за фотопроводящих и термопластических свойств ППК СОМ + 10 % мас. AZOE происходит модуляция поверхностного заряда, создаваемого коронным разрядом, и формирование геометрического рельефа свободной поверхности ППК. Такой механизм усиления η_{\parallel} в коронном разряде поясняет и наблюдаемую в эксперименте S -образную зависимость η_{\parallel} от t (рис. 2, б, кривая 1). До момента включения коронного разряда на свободной поверхности ППК еще нет начального геометрического рельефа и для его образования необходимо некоторое время. Это поясняет медленную начальную составляющую обсуждаемой зависимости. Со временем после начала действия коронного разряда происходит зарядка свободной поверхности ППК в результате осаждения на ней ионов и одновременная пространственная модуляция этого заряда в результате фотопроводимости ППК. После образования начального геометрического рельефа и во время действия коронного разряда происходит усиление этого рельефа в результате действия сил, нормальных к поверхности ППК, и, как следствие, быстрое увеличение η_{\parallel} до своего максимального значения. Так как голографическое изображение сформировано уже не только ФИА, но и геометрическим рельефом поверхности ППК, то после выключения процесса записи голографическое изображение не исчезает длительное время. В случае $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ нет модуляции интенсивности света в интерференционной картине, а есть только пространственная модуляция поляризации света [2, 4, 6]. Поэтому фотопроводимость и радиационный нагрев одинаковы во всех участках ППК и начальный геометрический рельеф свободной по-

верхности не возникает, а коронный разряд не влияет на η_{\perp} (рис. 2, б, кривая 2).

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что для создания РС с быстрым откликом при записи поляризационных голограмм, которые могут быть использованы в методах динамической голографии [16], перспективными являются ППК, в которых азобензольные хромофоры не связаны химически с основной полимерной цепью. Если такие ППК обладают фотопроводящими свойствами, например при большой концентрации азокрасителя, подобного AZOE, то голографическая запись может быть усилена путем зарядки свободной поверхности ППК в коронном разряде. Механизм усиления связан с образованием начального рельефа свободной поверхности ППК и его развитием в коронном разряде.

Литература

1. *Biophotonics for medical applications* / Ed. I. Meglinski. — Cambridge, UK : Woodhead Publishing as an imprint of Elsevier, 2015.
2. *Nikolova L., Ramanujam P. S. Polarization holography.* — Cambridge, UK: Cambridge univ. press, 2009.
3. *Wang X. Azo polymers. Synthesis, functions and applications.* — Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag, 2017.
4. *Holograms — recording materials and applications* / Ed. I. Naydenova. — Rijeka, Croatia : Intech, 2011.
5. *Prümagi A., Shevchenko A. // J. Polym. Sci. B.* — 2014. — **52**. — P. 163—182.
6. *Davidenko I. I. // Appl. Opt.* — 2016. — **55**, N 12. — P. B133—B138.
7. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Savchenko I. A. et al. // J. Appl. Phys.* — 2008. — **103**, N 9. — P. 094223—094227.
8. *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.)].
9. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Pavlov V. A. et al. // J. Appl. Phys.* — 2017. — **122**. — P. 013101-1—013101-6.
10. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Pavlov V. A. et al. // Opt. Mater.* — 2018. — **76**. — P. 169—173.
11. *Schwetlick K. Organicum.* — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
12. *Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. // Appl. Phys. Lett.* — 1991. — **58**, N 25. — P. 2921—2927.
13. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Studzinsky S. L. et al. // Appl. Opt.* — 2016. — **55**, N 12. — P. B31—B35.
14. *Ищенко А. А., Грабчук Г. П. // Теорет. и эксперим. химия.* — 2009. — **45**, № 3. — С. 133—155. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 3. — P. 143—167 (Engl. Transl.)].
15. *Kulinich A. V., Mikitenko E. K., Ishchenko A. A. // Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — **18**, N 5. — P. 3444—3453.
16. *Venediktov V. Yu. // Photonics.* — 2016. — **55**, N 1. — P. 232—141.

Поступила в редакцию 21 июня 2018 г.
В окончательном варианте 9 июля 2018 г.

Вплив будови азобарвника на фотопровідність і дифракційну ефективність голографічних реєструючих середовищ

*М. О. Давиденко¹, І. І. Давиденко¹, О. О. Іщенко², М. А. Кудінова²,
О. В. Мокринська¹, В. О. Павлов¹, М. Г. Чуприна¹*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна

На основі плівок нефотопровідного кополімеру стиролу з октилметакрилатом і домішками азобарвників створено реєструючі середовища для поляризаційної голографії. Знайдено, що в цих плівках при зростанні концентрації азобарвника з електронодонними групами у хромофорі, на відміну від незаміщеного азобензолу, з'являється фотопровідність і зростає дифракційна ефективність поляризаційних голограм, яка може додатково збільшуватися при зарядці плівок у коронному розряді. Показано, що голографічні середовища з цими плівками можуть застосовуватися як для динамічної поляризаційної голографії, так і для довготривалого зберігання голографічного запису подібно до фототермопластичних реєструючих середовищ.

Ключові слова: поляризаційна голографія, дифракційна ефективність, азобарвники, фотопровідність, рельєф поверхні.

Influence of the Structure of Azobenzene Dye on the Photoconductivity and Diffraction Efficiency of Holography Recording Media

*N. A. Davidenko*¹, *I. I. Davidenko*¹, *A. A. Ishchenko*², *M. A. Kudinova*²,
*E. V. Mokrinskaya*¹, *V. A. Pavlov*¹, *N. G. Chuprina*¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
Volodymyrska St., 64/13, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanska St., 5, Kyiv 02660, Ukraine

Recording media for polarization holography have been created based on the films of a non-photoconductive styrene copolymer with octylmethacrylate doped with azobenzene dyes. It was found that in these films, with increasing concentration of the azobenzene dye with the electron-donor groups in the chromophore, unlike unsubstituted azobenzene, photoconductivity appears and the diffraction efficiency of the polarization holograms increases. The diffraction efficiency can additionally increase upon charging the films in a corona discharge. It is shown that holographic media with these films can be used both for dynamic polarization holography and for long-term storage of a holographic recording like photothermoplastic recording media.

Key words: polarization holography, diffraction efficiency, azobenzene dyes, photoconductivity, surface relief.