

# Сравнительные характеристики азополимеров: синтез, оптические и регистрирующие свойства

К. Лошманский<sup>1</sup>, Е. Акимова<sup>1</sup>, А. Мешалкин<sup>1</sup>, В. Абашкин<sup>1</sup>, А. Присакар<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики, Академическая 5, Кишинев, Молдова, МД-2028

**Аннотация.** Светочувствительные азополимеры, которые поглощают в видимом спектре света, являются многообещающими материалами в качестве регистрирующей среды для записи голографических оптических элементов. Наш интерес сосредоточен на классе азополимеров, который дает нам возможность применять прямую голографическую запись для формирования дифракционных структур с высокой дифракционной эффективностью. В данной работе мы исследовали оптические и регистрирующие свойства азополимеров на основе карбазол-содержащих полимеров. Предложен способ синтеза азополимеров состава поли-N-эпоксипропилкарбазол с хромофорами 2- [N-этил-4- [(4-нитрофенил) диазенил] анилино] этанол (Disperse Red 1) и 4- (4- Нитрофенилазо) анилин (Disperse Orange 3). Были получены и исследованы оптические свойства тонких пленок азополимера в зависимости от типа хромофора. Была рассчитана интерференционная картина и показана кинетика образования голографических решеток при различных состояниях поляризации записывающих пучков. Дифракционная эффективность решетки в первом дифракционном порядке отслеживалась во время записи и определялись оптимальные поляризационные конфигурации для достижения максимальной дифракционной эффективности.

## 1. Введение

Использование азополимеров в качестве носителя для записи голограмм берет свое начало с 1995 года, когда впервые было показано формирование поверхностного рельефа в процессе облучения светом [1,2]. Использование азокрасителей в качестве хромофоров для азополимеров является перспективным направлением в материаловедении, и широко используется в области оптоэлектроники и фотоники [3-5]. Наблюдается повышенный интерес к карбазолсодержащим азополимерам, используемым в качестве голографических регистрирующих сред, в связи с преимуществами этих полимеров по сравнению с другими средами, а именно тем, что эти материалы допускают прямую голографическую запись без последующего травления [6,7]. Это основывается на фотостимулированном массопереносе, заключающемся в том, что под воздействием света на длине волны поглощения материал перемещается, формируя достаточно глубокий поверхностный рельеф [8]. Следует отметить, что эти полимеры чувствительны к поляризации света, при которой производится запись [9].

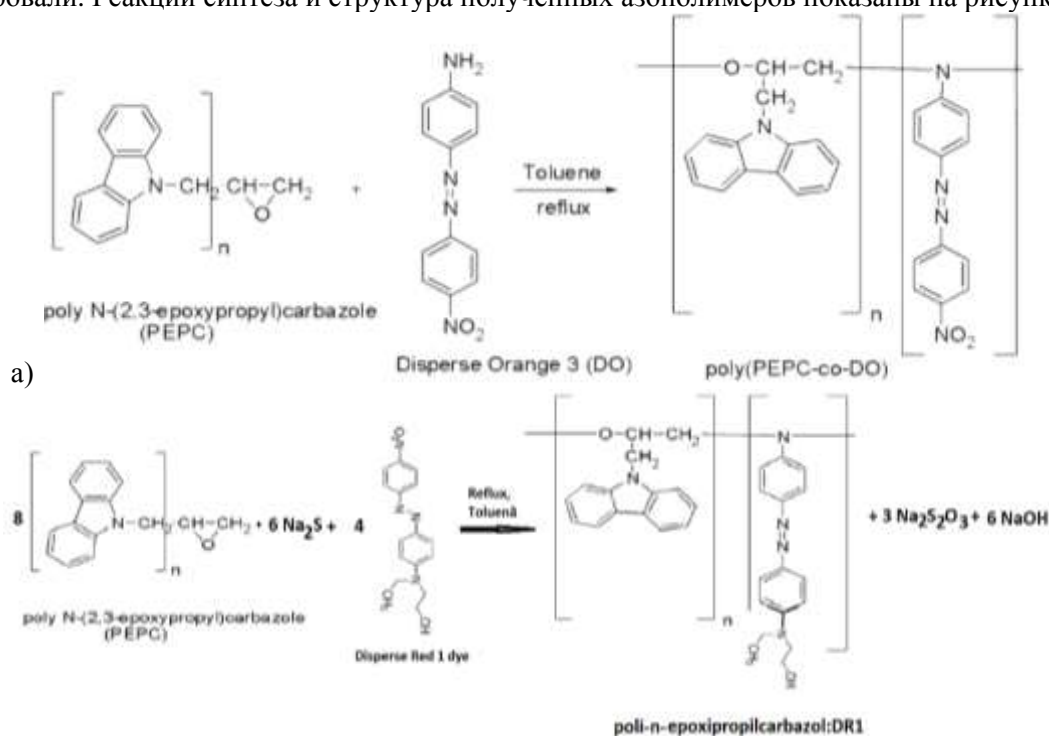
Одним из подходящих материалов для голографической записи поверхностного рельефа является карбазол-содержащие азополимеры, содержащие азокрасители в качестве хромофора [10]. В данной статье представлен анализ сополимеров на основе поли-эпоксипропилкарбазола, содержащих азокрасители Disperse Orange 3 и Disperse Red 1. Включены ИК спектры азополимеров, спектры в УФ и видимом диапазоне тонких пленок, а также анализ

азополимеров для прямой голографической записи и кинетика записи. дифракционных решеток при различных поляризациях записывающего излучения.

## 2. Материалы и методы

В данной работе был проведен синтез азополимеров композиций поли-N-эпоксипропилкарбазола с хромофорами 2- [N-этил-4 - [(4-нитрофенил) диазенил] анилино] этанол (PEPC-co-DR1) и 4- (4- Нитрофенилазо) анилин (PEPC-co-DO3), а также оптические свойства тонких пленок, на основе данных азополимеров. Азокрасители 2- [N-этил-4 - [(4- нитрофенил) диазенил] анилино] этанол (DR1) и 4- (4-нитрофенилазо) анилин (DO3), были приобретены в Sigma-Aldrich и использованы без дополнительной очистки.

Сопололимер PEPC-co-DO3 получали с обратным холодильником путем смешивания азокрасителя 4- (4-нитрофенилазо) анилина (0,1 г, 412 мкмоль) с поли-N-эпоксипропилкарбазолом (0,3 г) и толуолом (8 мл), впоследствии кипячение в течении 8 часов. После завершения реакции раствор охлаждали и фильтровали. Сопололимер PEPC-co-DR1 получали с обратным холодильником путем смешивания азокрасителя 2- [N-этил-4 - [(4- нитрофенил) диазенил] анилино] этанола (0,1 г, 318 мкмоль) и поли-N-эпоксипропилкарбазола в толуоле (8 мл) с соотношением 1: 3 и 75 мас.% с добавлением  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,15 г) и последующей варкой в течении 8 часов. После завершения реакции раствор охлаждали и фильтровали. Реакции синтеза и структура полученных азополимеров показаны на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Реакция синтеза и структура полученных азополимеров: а - PEPC-co-DO3; б - PEPC-co-DR1.

Отфильтрованные растворы азополимеров наносили на стеклянные подложки центрифугированием со скоростью 500 об / мин в течение 180 секунд. Толщину полученных пленок измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Полученные слои исследовали с помощью УФ-ВИД спектроскопии. Спектры пропускания при нормальном падении света были получены на двухлучевом спектрофотометре Specord M40 в области 200-900 нм. Спектральная ширина щели в 1 нм прибора избавляет от необходимости корректировки на ширину щели. Измеренные спектры пропускания без стеклянной подложки в сравнительном канале использовали для расчета показателя преломления и толщины тонких пленок. Запись

дифракционных решеток и регистрация кинетики записи велась на оптической установке, показанной на рисунке 2.

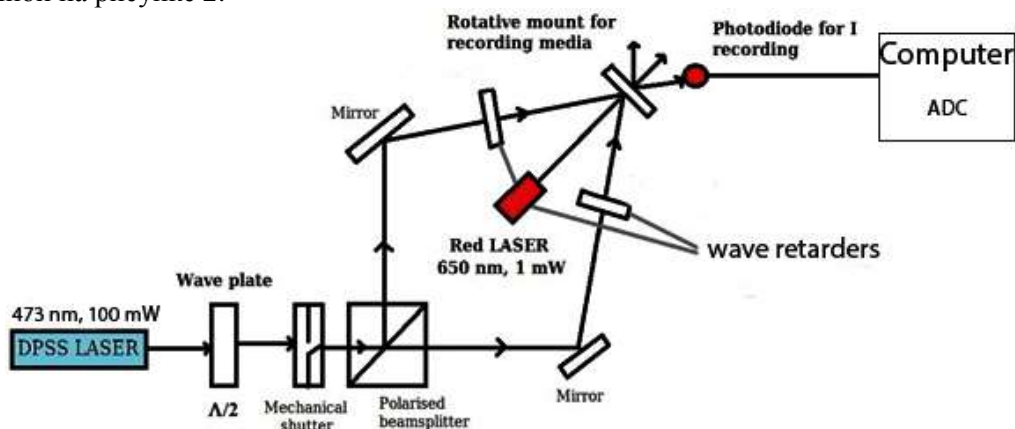


Рисунок 2. Оптическая схема записи и регистрации кинетики записи дифракционных решеток.

### 3. Результаты и обсуждение

Спектры пропускания полученных азополимерных пленок (PEPC-co-DO3 и PEPC-co-DR1) толщиной  $d = 1,6$  мкм представлены на рисунке 3. Максимум области поглощения азополимера PEPC-co-DO3 лежит в области  $\sim 450$  нм, а азополимера PEPC-co-DR1 в области  $\sim 490$  нм, что характерно для азокрасителей, классифицированных как псевдостильбены [11].

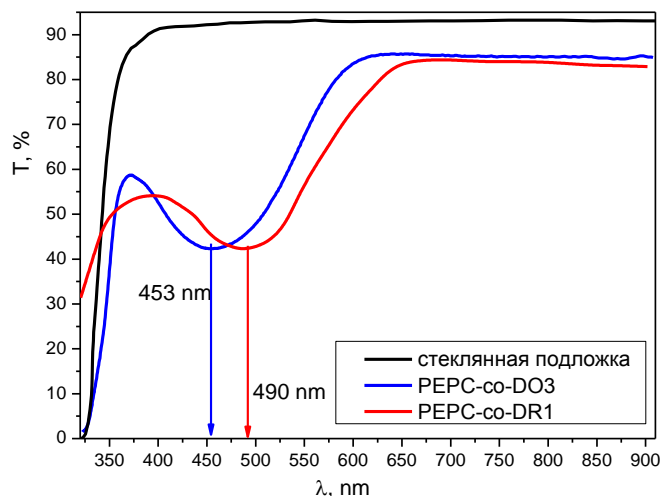


Рисунок 3. Спектры пропускания полученных азополимерных пленок (PEPC-co-DO3 и PEPC-co-DR1).

Для записи голограмм плоского волнового фронта использовали полупроводниковый лазер с  $\lambda=473$  нм, что находится в области поглощения как первого, так и второго азополимера. Соотношение интенсивности света в объектном ( $I_1$ ) и опорном ( $I_2$ ) лучах составляло 1:1, пространственная частота записи  $770 \text{ мм}^{-1}$  ( $\Lambda=1.3$  мкм). Мощность излучения лазера составляла 100 мВт. Величину дифракционной эффективности ( $\eta$ ) голограммы плоского волнового фронта определяли с помощью лазерной указки на длине волны  $\lambda=650$  нм, что находится в области прозрачности азополимера, как отношение интенсивности света в 1-м порядке дифракции к интенсивности считывающего луча вне решетки.

Состояния поляризации записывающих лучей контролировалось с помощью полу- и / или четвертьволновыми фазовыми пластинками. Голографические решетки были записаны с использованием поляризаций записывающих лазерных лучей со следующими конфигурациями:

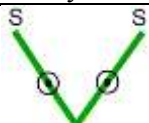
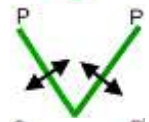
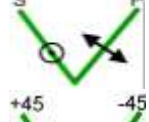
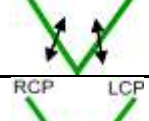

- 1) S: S, когда два пучка были линейно поляризованы с векторами электрического поля, перпендикулярными плоскости падения;
- 2) P: P, когда два пучка были линейно поляризованы с векторами электрического поля, параллельными плоскости падения;
- 3) S: P, когда два луча были ортогонально поляризованы относительно друг друга, один - S, а другой - P к плоскости падения;
- 4)  $\pm 45^\circ$ , когда два луча были ортогонально линейно поляризованы при  $\pm 45^\circ$  относительно плоскости падения;
- 5) RCP: LCP, когда два луча были ортогонально циркулярно поляризованы по отношению друг к другу, один из них имеет правую циркулярную поляризацию (RCP), а другой - левую циркулярную поляризацию (LCP).

Приведенные поляризационные конфигурации приводят как к модуляции интенсивности, так и к модуляции поляризации в интерференционной картине. Модуляция интенсивности интерференционной картины с двумя лучами для различных конфигураций поляризации была рассчитана как интерференционный контраст  $K$ , определяемый выражением

$$K = \left| \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \right| * 100\%, \text{ где } I_{\max} \text{ и } I_{\min} \text{ - максимум и минимум интенсивности света в}$$

интерференционной картине. Интерференционный контраст  $K$  был рассчитан для периода решетки  $\Lambda = 1,3$  мкм, соответствующего углу между падающими лучами,  $\theta = 21,8^\circ$  при  $\lambda = 473$  нм. Теоретический расчет распределения поляризации и интерференционного контраста интерференционной картины для всех исследованных конфигураций поляризации представлен в таблице 1.

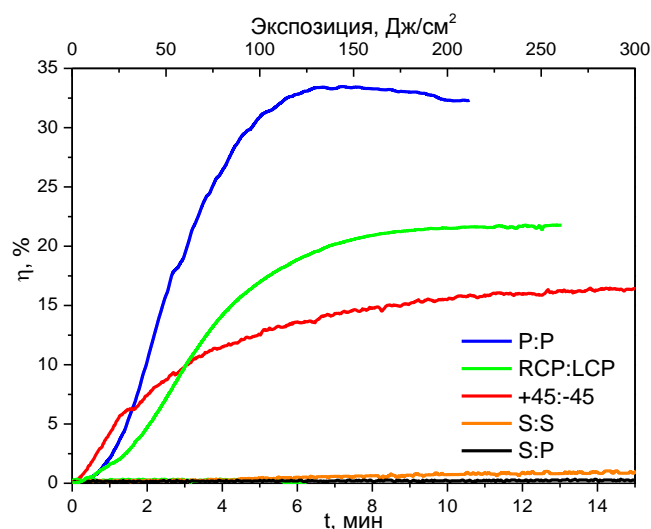
**Таблица 1.** Распределения поляризации и интерференционного контраста интерференционной картины (в пределах одного периода  $\Lambda$ ) для всех исследованных конфигураций поляризации.

Поляризации записывающих лучей	0	$\Lambda/8$	$\Lambda/4$	$3\Lambda/8$	$\Lambda/2$	$5\Lambda/8$	$3\Lambda/4$	$7\Lambda/8$	$\Lambda$	$K, \%$
	•	↑	↕	↓	↓	↕	↕	↑	•	100
	•	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	•	93
	↗	↻	↻	↻	↘	↻	↻	↻	↗	0
	↔	↻	↻	↻	↓	↻	↻	↻	↔	4
	↔	↗	↗	↗	↓	↘	↘	↘	↔	4

Зависимость дифракционной эффективности первого порядка  $\eta_1$  от времени записи и экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации показана на рис. 4. Голографическая запись проводилась азополимерной пленке с толщиной 1,6 мкм.

Как видно из рисунка 4, значение дифракционной эффективности сильно зависит от поляризационной конфигурации. Наилучшая эффективность достигается при конфигурации P:P. Для всех конфигураций поляризации, кроме S: P, дифракционная эффективность в

зависимости от времени увеличилась и в конечном итоге достигла относительно устойчивого состояния во время записи.



**Рисунок 4.** Зависимость дифракционной эффективности первого порядка  $\eta_1$  от времени записи и экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации.

#### 4. Выводы

Показано, что новые синтезированные светочувствительные азополимеры (PEPC-co-DO3 и PEPC-co-DR1) являются перспективной регистрирующей средой для голографической записи. Голографические решетки с дифракционной эффективностью более 30% были записаны в синтезированных азополимерных пленках при определенных поляризационных конфигурациях записывающего излучения. Голографическая запись при различных конфигурациях поляризации показала, что P: P поляризация записывающих пучков обеспечивает максимальное значение дифракционной эффективности около 33%.

Таким образом, мы показали, что синтезированные азополимеры могут применяться для использования в качестве высокоэффективных регистрирующих сред.

#### 5. Благодарности

Данная работа была выполнена при частичной поддержке гранта №03-107 (МИЦНТ-СНГ) и билатерального проекта 19.80013.50.07.04A/BL.

#### 6. Литература

- [1] Rochon, P. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films / P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 136-138. DOI: 10.1063/1.113541.
- [2] Kim, D.Y. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films / D.Y. Kim, L. Li, S.K. Tripathy, J. Kumar // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P. 1166-1168. DOI: 10.1063/1.113845.
- [3] Derkowska-Zielinska, B. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application / B. Derkowska-Zielinska, L. Skowronski, M. Sypniewska, D. Chomicki, V. Smokal, O. Kharchenko, M. Naparty, O. Krupka // *Opt. Mater.* – 2018. – Vol. 85. – P. 391-398. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.09.008.
- [4] Harada, K. Holographic recording on azo-polymer film / K. Harada, T. Yatagai // *Proc. SPIE.* – 2002. – Vol. 4659. DOI: 10.1117/12.469286.
- [5] Jung, W. Synthesis of aniline-based azopolymers for surface relief grating / W. Jung, E. Ha, I. Chung // *Macromol. Res.* – 2008. – Vol. 16. – P. 532-538. DOI: 10.1007/BF03218555.

- [6] Andries, A. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media / A. Andries, V. Abashkin, E. Achimova, A. Meshalkin, A. Prisacar, S. Sergeev, S. Robu, L. Vlad // *Phys. Status Solidi A*. – 2011. – Vol. 208. – P. 1837-1840. DOI: 10.1002/pssa.201084040.
- [7] Meshalkin, A. Direct photoinduced surface relief formation in carbazole-based azopolymer using polarization holographic recording / A. Meshalkin, S. Robu, E. Achimova, A. Prisacar, D. Shepel, V. Abashkin, G. Triduh // *J. Optoelectron. Adv. M.* – 2016. – Vol. 18. – P. 763-768.
- [8] Meshalkin, A. Carbazole-based azopolymers as media for polarization holographic recording / A. Meshalkin, C. Losmanschii, A. Prisacar, E. Achimova, V. Abashkin, S. Pogrebnoi, F. Macaev // *Advanced Physical Research* – 2019. – Vol. 1(2). – P. 86-98.
- [9] Oscurato, S.L. Computer-generated holograms for complex surface reliefs on azopolymer films / S.L. Oscurato, M. Salvatore, F. Borbone // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 6775. DOI: 10.1038/s41598-019-43256-w.
- [10] Давиденко, Н.А. Влияние агрегации скварилиевого красителя на фотогенерацию зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко // *Физика твердого тела*. – 2000. – Т. 9, № 8. – С. 1365-1371. DOI: 10.1038/s41598-019-43256-w.
- [11] Yager, K.G. Novel photo-switching using azobenzene functional materials / K.G. Yager, C.J. Barrett // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2006. – Vol. 182. – P. 250-261. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.04.021.

## Comparative characteristics of azopolymers: synthesis, optical and recording properties

C. Losmanschii<sup>1</sup>, E. Achimova<sup>1</sup>, A. Meshalkin<sup>1</sup>, V. Abashkin<sup>1</sup>, A. Prisacar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Applied Physics, Academiei 5 str., Chisinau, Moldova, MD2028

**Abstract.** Photosensitive azopolymers that absorb in the visible spectrum of light are promising materials as a recording medium for recording holographic optical elements. Our interest is focused on the class of azopolymers, which enables us to use direct holographic recording to form diffraction structures with high diffraction efficiency. In this paper, we investigated the optical and recording properties of azo-polymers based on carbazole-containing polymers. It is proposed a method for the synthesis of azopolymers of the composition poly-N-epoxypropylcarbazole with chromophores 2-[ N-ethyl-4- [ (4-nitrophenyl) diazenyl ] anilino ] ethanol (Disperse Red1) and 4- (4-Nitrophenylazo) aniline (Disperse Orange 3). The optical properties of thin films of an azopolymer depending on the type of chromophore were studied. The interference pattern was calculated and the kinetics of the formation of holographic gratings for various polarization states of the recording beams was shown. The diffraction efficiency of the grating in the first diffraction order was monitored during recording and the optimal polarization configurations were determined to achieve maximum diffraction efficiency.