

05;06;07;12

Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом

© Н.А. Давиденко, И.А. Савченко, И.И. Давиденко, А.Н. Попенака, А.Н. Шумелюк, В.А. Бедарев

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
01033 Киев, Украина
e-mail: daviden@ukrpack.net

(Поступило в Редакцию 22 мая 2006 г.)

Исследованы электрооптический эффект, кинетика записи и стирания голограмм плоского волнового фронта в пленках поликомплекса 4-метакрилоилокси-(4'-карбоксокси-3'-окси)азобензола с кобальтом и 4-карбоксокси-3-окси-3'-карбоксокси-4'-оксиазобензола с кобальтом. Электрооптические свойства пленок обусловлены пространственной переориентацией индуцированных поляризованным светом дипольных моментов азобензольных групп во внешнем электрическом поле и объясняются возникновением сил, действующих на них и на ионы металла. Характерные времена электрооптического эффекта и формирования голографических дифракционных решеток больше для полимера с внутрицепной координацией металла.

PACS: 42.40.-i, 42.70.Lw

Введение

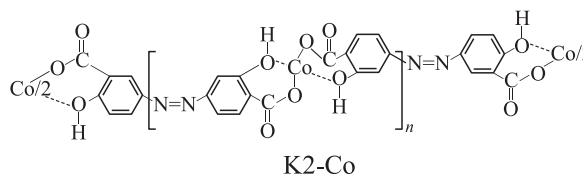
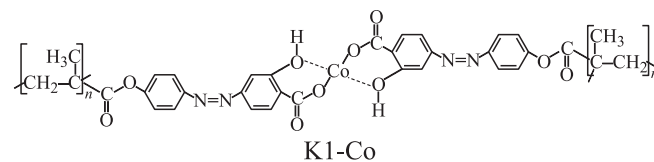
Пленки полимерных композиций, содержащие добавки азокрасителей [1–3] или азобензольные боковые группы [4–7], представляют интерес с точки зрения возможностей их использования в качестве оптически активных сред и в частности — как поляризационно-чувствительные среды для регистрации оптических голограмм [8]. Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азобензольными группами и приводящего к изменению изомерных структур, в пленках появляется наведенная поляризация. Фотоиндуцированная поляризация при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. Изменение неведенной поляризации возможно при внешнем тепловом или механическом воздействии, при облучении светом, во внешнем электрическом и/или магнитном полях. Во внешнем электрическом поле происходит поворот дипольных моментов. Для усиления эффекта влияния поля полимерные композиции приготавливают либо на основе металлосодержащих мономеров [9–12], либо с добавкой магнитных наночастиц [13–16]. Так как механизм влияния электрического поля связан с возникновением сил, ориентирующих дипольные моменты азосоединений [17–19], можно предположить, что электрооптические эффекты должны проявляться в полимерах с азогруппами и ионами металлов, химически связанными с полимером. Однако в литературе не исследованы возможности записи голограмм и электрооптический эффект для полимерных пленок с азобензольными группами, координация ионов металлов у которых осуществляется между полимерными цепями и внутри одной полимерной цепи.

Цель настоящей работы — сравнение электрооптических, фотофизических свойств и кинетики записи голограмм в пленках полимера и поликомплекса производ-

ных азобензола с межцепочечной и внутрицепочечной координацией иона металла.

Объекты исследования и методика эксперимента

Для исследований были синтезированы поликомплекс 4-метакрилоилокси-(4'-карбоксокси-3'-окси)азобензола с кобальтом (K1-Co) и 4-карбоксокси-3-окси-3'-карбоксокси-4'-оксиазобензол с кобальтом (K2-Co).



Образцы были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью полимерной пленки: стеклянная подложка—полимерная пленка, стеклянная подложка—электропроводящий слой SnO₂:In₂O₃—полимерная пленка и сэндвич-структур: стеклянная подложка—электропроводящий слой SnO₂:In₂O₃—полимерная пленка—пленка Al или Ag. Толщина полимерных пленок 1–2 μm.

Образцы со свободной поверхностью полимерных пленок использовались для измерения:

- спектров оптической плотности (D) в диапазоне длин волн света $\lambda = 350\text{--}900\text{ nm}$; величины $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E — соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после включения внешнего электрического поля с напряженностью E ;
- дифракционной эффективностью (η) голограммы плоского волнового фронта;
- угла ($\Delta/2$) фотоиндуцированного двулучепреломления, возникающего в полимерной пленке при облучении линейно поляризованным светом.

Электрическое поле напряженностью $E = 1 \cdot 10^8\text{ V/m}$ в полимерной пленке создавалось с помощью коронного электрического разряда. Величина δI_E определялась в зависимости от времени (t) облучения образца светом и времени после этого облучения, длины волны λ света из длинноволнового края поглощения полимерных пленок. Для облучения образцов при измерениях зависимости δI_E от λ использовался как неполяризованный, так и поляризованный свет. Во втором случае образец помещался между двумя поляризаторами, угол между плоскостями поляризации которых $\theta = 90^\circ$. Запись голограмм плоского волнового фронта осуществлялась при использовании лазера с $\lambda = 532\text{ nm}$ и соотношении интенсивностей лучей 1:1. Величина η определялась как отношение интенсивности света в -1 порядке дифракции к интенсивности опорного луча, прошедшего через образец. Величина $\Delta/2$ определялась для температуры (T) образца 300 и 20 K.

Образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности темнового тока (j_d) и фототока (j_{ph}) при их облучении монохроматическим светом со стороны электрода $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$. Величина j_{ph} измерялась в режиме фотоспротивления как добавка к j_d , появляющаяся в процессе облучения светом. Напряженность E электрического поля в образцах сэндвич-структуры изменялась в интервале $(0\text{--}1.2) \cdot 10^8\text{ V/m}$.

Результаты

На рис. 1 представлены графики спектров поглощения исследуемых полимерных пленок. В видимой области света поглощение определяется азобензольными группами и мало чувствительно к наличию ионов металла в составе полимера. После включения внешнего электрического поля интенсивность неполяризованного света, прошедшего через образец с пленкой исследуемых соединений, уменьшается (рис. 1), а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения. Кинетику изменения интенсивности света от I до I_E и после выключения электрического поля можно описать простыми соотношениями

$$I(t) = I + (I_E - I)(1 - \exp(-t/\tau_E)) \quad (1)$$

и

$$I(t) = I + (I_E - I) \exp(-t/\tau_E), \quad (2)$$

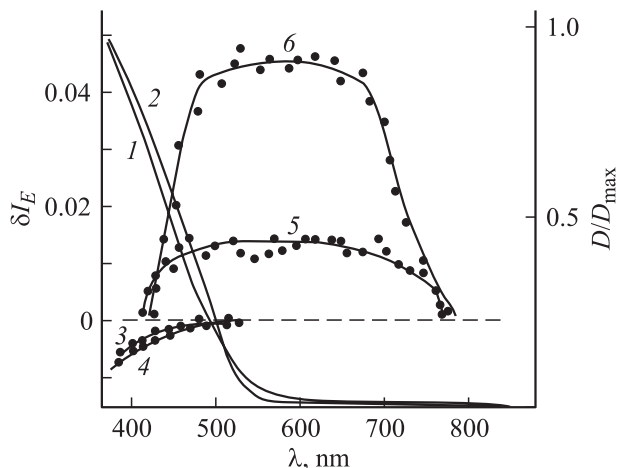


Рис. 1. Спектры оптической плотности пленки K1–Co (1), K2–Co (2), графики зависимости δI_E от λ , измеренные в неполяризованном свете в свежеприготовленных образцах с пленками K1–Co (3), K2–Co (4), а также графики зависимости δI_E от λ , измеренные для $\theta = 90^\circ$ в образцах с пленками K1–Co (5), K2–Co (6) после их облучения в течение 60 min линейно поляризованным светом с $\lambda < 550\text{ nm}$.

в которых постоянная времени τ_E составляет $60 \pm 10\text{ s}$ для K1–Co и $80 \pm 10\text{ s}$ для K2–Co. Влияние электрического поля уменьшается с ростом λ и не наблюдается для $\lambda > 560\text{ nm}$.

Влияние внешнего электрического поля на пропускание света исследуемыми образцами становится более существенным, если эти образцы были предварительно облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп ($\lambda < 550\text{ nm}$). На рис. 1 представлены графики зависимости δI_E от λ , измеренные для $\theta = 90^\circ$ после длительного облучения образцов по-

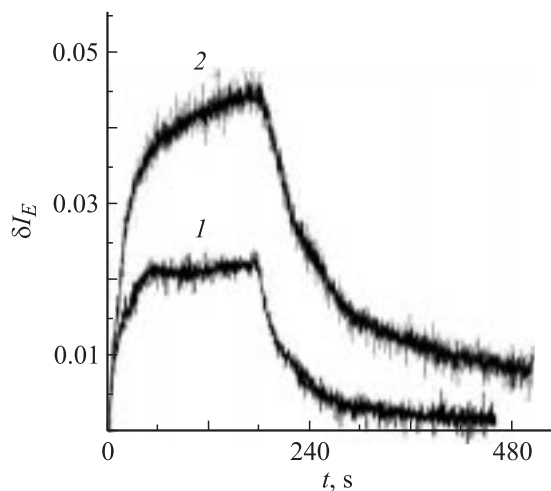


Рис. 2. Графики зависимости δI_E от времени t после включения внешнего электрического поля и его выключения через $t = 3\text{ min}$, измеренные для $\theta = 90^\circ$ и $\lambda = 532\text{ nm}$ в образцах с пленками K1–Co (1), K2–Co (2) после их облучения в течение 60 min линейно поляризованным светом с $\lambda < 550\text{ nm}$.

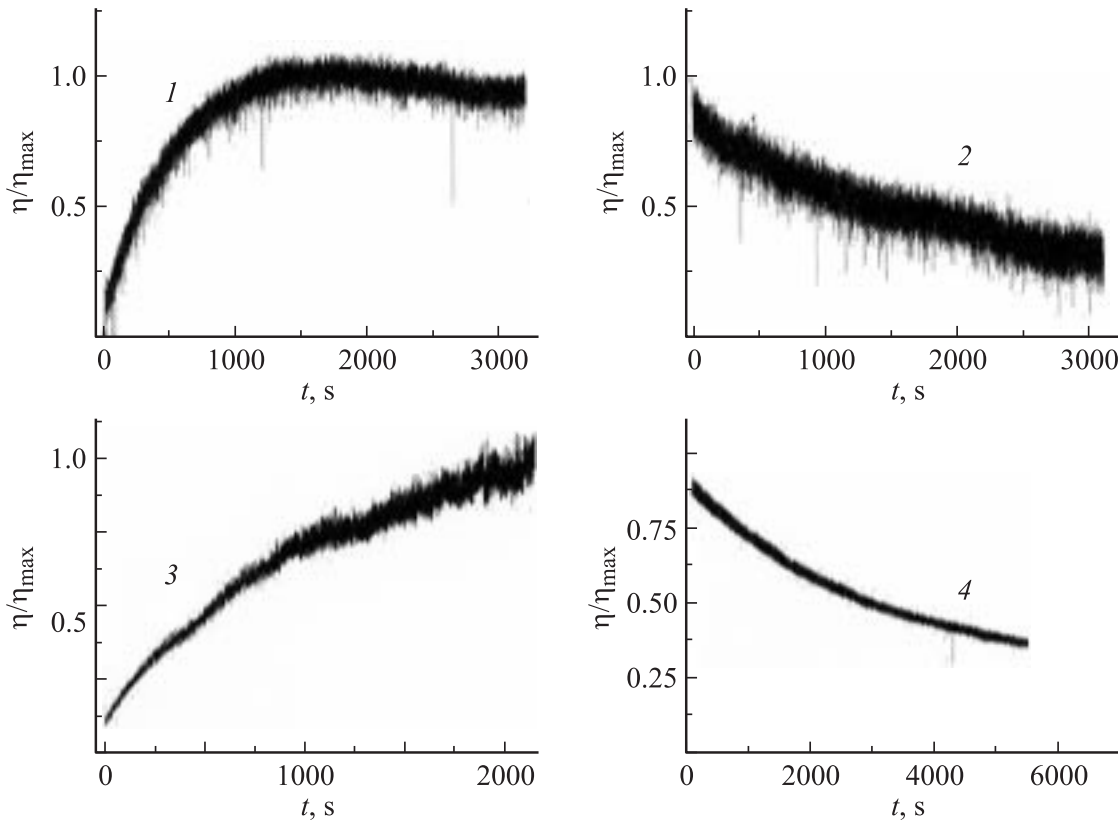


Рис. 3. Графики зависимости η/η_{\max} от времени экспозиции голограммы плоского волнового фронта с пространственной частотой 1000 mm^{-1} (1, 3) и от времени после экспонирования (2, 4) в пленках K1–Co (1, 2), K2–Co (3, 4). $T = 293 \text{ K}$.

ляризованным светом с $\lambda < 550 \text{ nm}$. Влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых соединений. Постоянные времена изменения интенсивности света после включения и выключения внешнего электрического поля, определенные из графиков зависимости δI_E от t (рис. 2), близки к τ_E в соотношениях (1) и (2) для случая использования неполяризованного света.

На рис. 3 представлены графики зависимости величины η от времени после начала записи голограммы плоского волнового фронта и после остановки процесса записи голограммы. Характерное время (τ_η) достижения максимальной дифракционной эффективности (η_{\max}) и время релаксации голографического изображения больше в случае пленок K2–Co по сравнению с K1–Co. После выдерживания образцов в темноте кинетики записи и релаксации голографического изображения воспроизводятся. Последнее свидетельствует о релаксации при комнатных температурах фотоиндуцированной поляризации азобензольных групп. Поляризационная природа голографического изображения и влияния температуры на его стабильность подтверждаются эффектом появления двулучепреломления при длительном облучении линейно поляризованным светом и уменьшением угла двулучепреломления от $\Delta/2 = 0.5^\circ$ при $T = 20 \text{ K}$ до $\Delta/2 = 0.2^\circ$ при $T = 300 \text{ K}$.

В образцах сэндвич-структуры после включения электрического поля и установления квазистационарного тока j_d наблюдается увеличение тока проводимости под действием света. Величина фототока j_{ph} уменьшается с увеличением λ пропорционально изменению спектра поглощения полимерной пленки, линейно зависит от интенсивности падающего света, не зависит от типа контакта Al или Ag и полярности приложенного к ним электрического напряжения. Зависимости j_d и j_{ph} от E представлены на рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе. Поскольку графики на рис. 4 можно аппроксимировать прямыми линиями, то рассматриваемые зависимости могут быть представлены степенной функцией вида $j_d, j_{\text{ph}} \sim E^m$ с показателем степени $m = 1.95 \pm 0.10$. Значения m не изменяются и после длительного облучения образцов с закороченными электрическими контактами линейно поляризованным светом с $\lambda < 550 \text{ nm}$, приводящего к появлению и накоплению в полимерных пленках фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп. Накопление этих диполей приводит к возникновению импульса переходного тока на зависимостях j_d от t и к увеличению j_d (рис. 5). Восстановление величины j_d происходит после длительного хранения образцов в темноте, но время восстановления больше, чем время накопления фотоиндуцированных диполей.

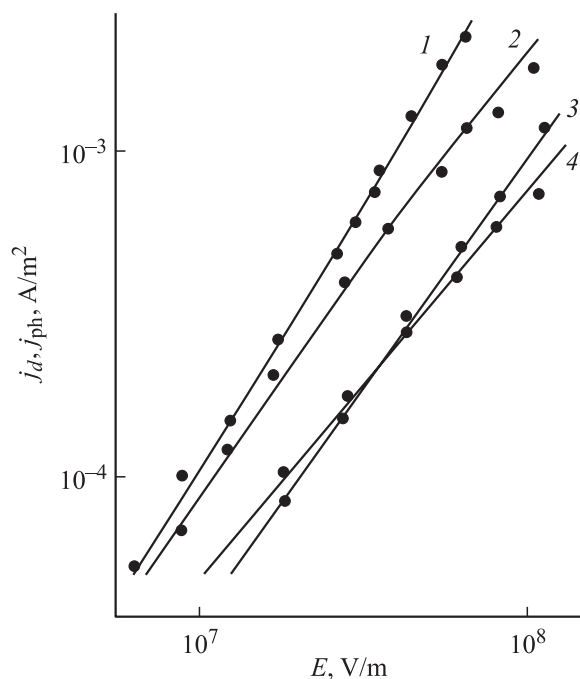


Рис. 4. Графики зависимости j_d (1, 2) и j_{ph} (3, 4) от E , построенные в двойных логарифмических координатах, для образцов с пленками K1–Co (1, 3), K2–Co (2, 4). Интенсивность света 30 W/m^2 , $\lambda = 532 \text{ nm}$, $T = 293 \text{ K}$.

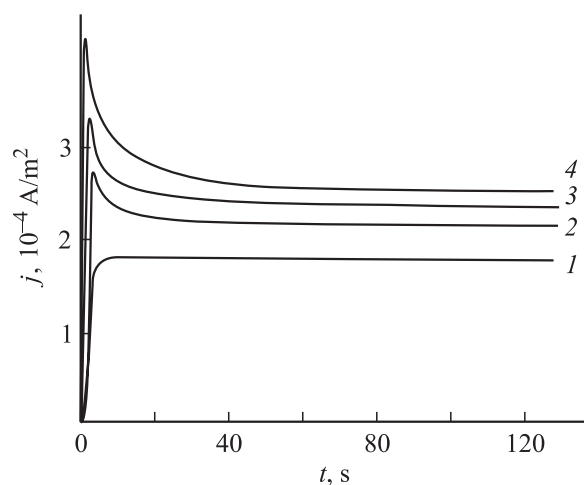


Рис. 5. Осциллограммы кинетики тока проводимости $j(t)$ после включения внешнего электрического поля $E = 6 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ при $t = 0$ в образце сэндвич-структуры с пленкой K1–Co до начала облучения этого образца светом (1) и сразу после облучения образца с замкнутыми электрическими контактами в течение 1 (2), 10 (3) и 30 min (4) линейно поляризованным светом с $\lambda < 550 \text{ nm}$.

Обсуждение

Так как величины j_d и j_{ph} не зависят от типа электрода Al и Ag и поляризации электрического напряжения, приложенного к электрическим контактам образцов

сэндвич-структуры, то результаты исследований электропроводности и фотопроводимости образцов позволяют предположить, что эффектами инжекции носителей заряда из контактов в полимерные пленки можно пренебречь. Следовательно, основной вклад в электропроводность исследованных образцов вносят ионная проводимость, электронная проводимость, дипольная релаксация и подвижность ионов кобальта. Фотопроводимость обусловлена возбуждением азобензольных групп, фотогенерацией и транспортом неравновесных носителей заряда. Однако фотопроводящие свойства исследуемых полимерных пленок не являются основной причиной возникновения в них фотоиндуцированной оптической анизотропии, как это характерно для фоторефрактивных материалов [20].

В исследуемых нами образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия возникает в результате облучения линейно поляризованным светом, приводящего к транс-цис-изомеризации азобензольных групп. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты этих групп, что проявляется в электрооптическом эффекте в области длин волн света из длинноволнового края поглощения полимеров (рис. 1). Влияние внешнего электрического поля на поглощение пленок K1–Co, K2–Co даже без предварительного облучения образцов линейно поляризованным светом (рис. 1) также связано с поворотом дипольных моментов азобензольных групп, а не с фотогенерацией носителей заряда или перераспределением электронной плотности внутри хромофоров, как это часто наблюдается в молекулах органических красителей [21,22]. Последнее следует из того, что влияние электрического поля на распределение электронной плотности внутри молекул, поглощающих свет, происходит за очень короткое время. В случае влияния электрического поля на распределение электронной плотности в органических молекулах при включении и выключении поля изменение оптической плотности происходит за время, равное времени зарядки геометрической емкости исследуемого образца, а относительная величина этого изменения не зависит от поляризации света [21,22]. В образцах с пленками K1–Co, K2–Co величина τ_E в соотношениях (1) и (2) значительно превосходит время зарядки геометрической емкости, время установления квазистационарного тока проводимости и время нарастания и/или релаксации фототока. Большее значение τ_E для образцов с пленками K2–Co по сравнению с K1–Co указывает на то, что повороты дипольных моментов азобензольных групп K2–Co происходят более медленно, из-за того что каждая азобензольная группа связана жесткой связью не с одним, а с двумя ионами металла.

На основании полученных результатов можно предположить, что механизм электрооптического эффекта в образцах, которые предварительно были облучены линейно поляризованным светом, связан с появлением и накоплением в полимерных пленках фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп.

Так как спектр поглощения фотоиндуцированных изомеров обычно батохромно смещен относительно спектра поглощения равновесных изомеров азобензола [3,4], то максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области света на длинноволновом краю поглощения азобензольных групп (рис. 1). Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. В пленках К1–Со, К2–Со во внешнем электрическом поле поляризованный свет больше рассеивается и деполаризуется, и для $\theta = 90^\circ$ $\delta I_E > 1$. Последнее может быть связано с тем, что взаимодействие ионов Co^{2+} с электрическим полем E более сильно, чем взаимодействие диполей, а сами ионы кобальта хоть и связаны с изомерами азобензольных групп, но эта связь опосредована и ее направление не совпадает с направлением фотоиндуцированного дипольного момента.

Ионы кобальта, координированные хелатирующими группами, не только участвуют в формировании электрооптического эффекта, но и создают дополнительные механические препятствия при фотоизомеризации азобензольных групп в процессе формирования голографической дифракционной решетки. Так как τ_η больше для пленок К2–Со по сравнению с К1–Со, то можно предположить, что координационные связи хелатирующих групп азобензола с двумя атомами кобальта создают больше препятствий по сравнению с одним атомом кобальта. Отметим, что формирование голографической дифракционной решетки в результате появления фотоиндуцированной оптической анизотропии происходит не только из-за разности спектров поглощения транс- и цис-изомеров азобензольных групп, но в основном из-за анизотропии дипольных моментов фотоиндуцированных изомеров. Этот вывод основан на том, что в экспериментах может быть достигнуто значение $\eta_{\max} \sim 20\%$, но при этом изменение оптической плотности составляет менее 1%.

Заключение

Электрооптический эффект, формирование голографических дифракционных решеток и двулучепреломления в пленках К1–Со, К2–Со возникает в результате фотоиндуцированной оптической анизотропии дипольных моментов изомеров азобензольных групп. Ионы кобальта, координированные в основной полимерной цепи, создают больше затруднений при фотоизомеризации и при повороте дипольных моментов во внешнем электрическом поле по сравнению с влиянием на эти процессы ионов кобальта, координированных между полимерными цепями.

Список литературы

- [1] *Yesodha S.K., Sadashiva C.K., Pillai P., Tsutsumi N.* // Prog. Polymer Sci. 2004. Vol. 29. N 1. P. 45.
- [2] *Ribierre J.C., Cheval G., Huber F. et al.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 1710.
- [3] *Janus K., Matczyszyn K., Sworakowski J. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 361. P. 143.
- [4] *Yaroschuk O., Tereshchenko A., Zakrevskyy Yu., Shanski I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 361. P. 187.
- [5] *Andruzzi L., Altomare A., Ciardelli F. et al.* // Macromolecules. 1999. Vol. 32. N 2. P. 448.
- [6] *Xueqin Z., Hongjun R., Hongzheng C., Mang W.* // Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 73. N 10. P. 1913.
- [7] *Лебедева Г.К., Иванова В.Н., Иванов С.А. и др.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 3. С. 549–553.
- [8] *Бориц А.А., Бродин М.С., Волков В.И. и др.* // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 5. С. 441.
- [9] *Suh J., Oh E.* // Synth. Met. 1990. Vol. 39. P. 177.
- [10] *Помогайло А.Д., Джардималиев Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 437.
- [11] *Долгушин Ф.И., Яновский А.И., Антипин М.Ю.* // Усп. химии. 2004. Т. 73. № 6. С. 563.
- [12] *Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А., Сыромятников В.Г.* // ЖПС. 2005. Т. 72. № 4. С. 499.
- [13] *Nanasawa M., Nishiyama T., Kamogawa H.* // Polym. J. 1991. Vol. 23. N 2. P. 127.
- [14] *Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 461.
- [15] *Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 498.
- [16] *Грановский А.Б., Инуе М., Клерк Ж.П., Юрасов А.М.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 3. С. 484.
- [17] *Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 527.
- [18] *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М.* // Усп. химии. 2003. Т. 72. № 12. С. 1123.
- [19] *Аверьянов Е.М.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 8. С. 1509.
- [20] *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Усп. химии. 2003. Т. 72. № 12. С. 1123.
- [21] *Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 4. С. 604.
- [22] *Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A.* // Spectrochimica Acta. Part A. 2005. Vol. 61. P. 213.