

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД ДЛЯ ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОГО СПОСОБА ЗАПИСИ ГОЛОГРАММ**

Н. А. Давиденко<sup>1\*</sup>, И. И. Давиденко<sup>1</sup>, Д. Г. Вишнеvский<sup>1</sup>, Е. В. Мокринская<sup>1</sup>,  
А. К. Мельник<sup>2</sup>, В. В. Кравченко<sup>3</sup>, В. Н. Овденко<sup>1</sup>, В. А. Павлов<sup>1</sup>, Н. Г. Чуприна<sup>1</sup>

УДК 543.429.22:546.12

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

<sup>2</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, 03164 Киев, Украина

<sup>3</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,  
02160 Киев, Украина

(Поступила 30 мая 2019)

Исследовано влияние галогенов в составе карбазолсодержащих олигомеров на информационные свойства регистрирующих сред для фототермопластического способа записи голограмм. Обнаружено увеличение фоточувствительности таких сред при наличии в их составе галогенов. С использованием метода фотоактивированного электронного парамагнитного резонанса показано, что при наличии галогенов увеличивается время жизни фотогенерированных зарядовых пар. Это связывается с ростом вероятности фотогенерации зарядовых пар в триплетном состоянии для модифицированных олигомеров по сравнению с их аналогом. Предполагается, что модификация галогенами фотопроводящих полимеров — один из способов увеличения их фоточувствительности, в частности, для других практических применений (фотовольтаики, молекулярной электроники).

**Ключевые слова:** полимерный композит, фототермопластический способ записи голограмм, фотопроводимость, фотогенерация, электронный транспорт, спиновая конверсия.

The effect of halogens in the compound of carbazoly-containing oligomers on the information properties of recording media for the photothermoplastic method of recording holograms is studied. An increase of the photosensitivity of such media with the presence of halogens in their composition has been observed. Using the photoactivated EPR method, it is shown that in the presence of halogens, the lifetime of the photo-generated charge pairs increases. This is associated with an increase in the probability of photogeneration of the charge pairs in the triplet state for the modified oligomers compared to their counterpart. It is assumed that the modification of photoconductive polymers with halogens is one of the ways to increase their photosensitivity, which can be used for other practical applications (photovoltaics, molecular electronics).

**Keywords:** polymeric composite, photothermoplastic method of hologram recording, photoconductivity, photogeneration, electronic transport, spin conversion.

**Введение.** В электрографических и голографических информационных регистрирующих средах используются пленки полимерных композитов (ППК), в частности, на основе карбазолсодержащих олигомеров [1—4]. Голографические регистрирующие среды (ГРС) для фототермопластического (ФТП) способа записи голограмм должны обладать необходимыми реологическими свойствами, вы-

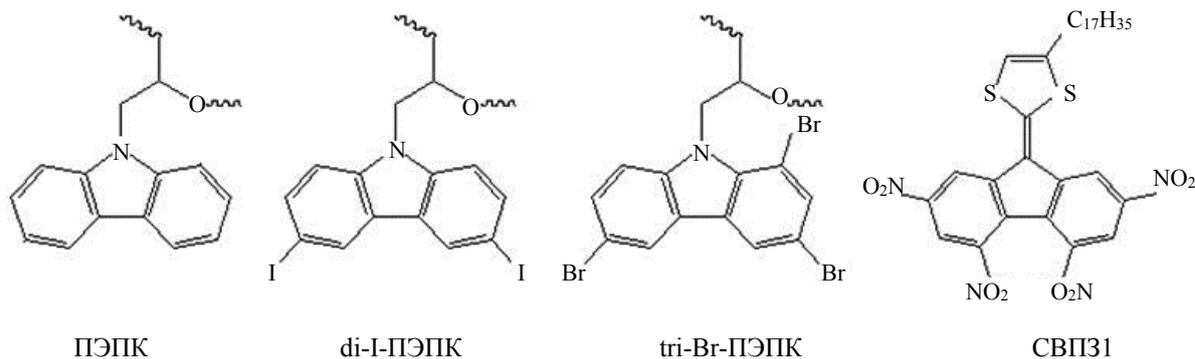
**INFORMATION PROPERTIES OF HALOGEN-CONTAINING MEDIA FOR PHOTOTHERMOPLASTIC RECORDING OF HOLOGRAMS**

N. A. Davidenko<sup>1\*</sup>, I. I. Davidenko<sup>1</sup>, D. G. Vyshnevsky<sup>1</sup>, E. V. Mokrinskaya<sup>1</sup>, A. K. Melnyk<sup>2</sup>,  
V. V. Kravchenko<sup>3</sup>, V. N. Ovdenko<sup>1</sup>, V. A. Pavlov<sup>1</sup>, N. G. Chuprina<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Taras Shevchenko Kiev National University, 64/13 Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01601, Ukraine; e-mail: ndav@univ.kiev.ua; <sup>2</sup> Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03164, Ukraine; <sup>3</sup> L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 02160, Ukraine)

соким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью. Реологические свойства обеспечиваются механической гибкостью звеньев основной цепи олигомеров, боковых групп в основной цепи полимера или молекул допантов ППК. Высокая фотопроводимость обеспечивается допантами с большим коэффициентом экстинкции и способностью в возбужденном состоянии эффективно отдавать или принимать электроны на  $\pi$ -сопряженные фрагменты полимера с образованием пар зарядов, эффективным разделением зарядовых пар и переносом неравновесных носителей заряда на  $\pi$ -сопряженные фрагменты полимера и допанта. Эффективность разделения зарядов в электронно-дырочных парах (ЭДП) определяется их спиновым состоянием, а именно временем жизни в связанном состоянии до рекомбинации. Спиновое состояние ЭДП зависит от структуры и состава как молекул допантов, так и полимерной матрицы. В последнем случае полимерная матрица оказывает более сильное влияние на рассматриваемые фотофизические процессы из-за ее количественного преобладания в ППК. Одна из возможностей изменения влияния полимерной матрицы на свойства ППК — введение в структуру атомов галогенов. Комплекс свойств ППК необходим для практического использования в ФТП способе записи голограмм. При этом преимуществами одного свойства (реология или фотопроводимость) могут нивелировать недостатки другого.

Цель настоящей работы — исследование информационных свойств ГРС на основе новых галогенсодержащих олигомеров в сравнении с их аналогом (немодифицированным олигомером), а именно влияния галогенов в составе олигомеров на дифракционную эффективность голограмм, а также выявление возможных причин изменения фоточувствительности ППК с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

**Образцы и методика экспериментов.** В качестве фотопроводящих матриц ППК использованы известный поли-*N*-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) и новые олигомеры di-I-ПЭПК, tri-Br-ПЭПК, в качестве сенсibilизатора — соединение с внутримолекулярным переносом заряда СВПЗ1:



Для записи голограмм ФТП способом ГРС готовили в виде ППК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслой  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) с сопротивлением 20 Ом/квадрат. Соотношение компонентов: олигомер 97 мас.%, СВПЗ1 3 мас.%. Толщина ППК 1.1—1.2 мкм оптимальна в ГРС для ФТП способа записи голограмм. Оптическая плотность ( $D$ ) ППК измерена на спектрофотометре Varian Cary 50.

Измерения информационных свойств ППК в ГРС проведены по известной методике при регистрации голограмм плоского волнового фронта для пространственной частоты  $500 \text{ мм}^{-1}$ , длины волны полупроводникового лазера 650 нм, соотношения интенсивностей в опорном и объектном лучах 1:1. Во время процесса проявления непрерывно измеряли дифракционную эффективность ( $\eta$ ) восстановленного изображения голограмм плоского волнового фронта в  $-1$ -м порядке дифракции с использованием фотоприемника, электрический сигнал от которого подавался на вход запоминающего осциллографа Tektronix TDS1001B. Процесс проявления голограммы не останавливали при достижении максимального значения  $\eta$ , а продолжали нагрев ППК в течение длительности  $t$  импульса тока проявления в слое ITO до полного стирания голограммы.

Проведены дополнительные исследования фотопроводящих свойств ППК по следующей методике. Вначале свободную поверхность пленки, так же как при записи голограмм, заряжали в коронном разряде положительными ионами до потенциала 120—130 В относительно слоя ITO. Для этого использовали специально разработанное устройство, в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения  $\sim 10 \text{ кВ}$  между слоем ITO и металлической нитью над поверхностью пленки. Расстояние между свободной поверхностью пленки и метал-

лической нитью 2 см. Далее измеряли электрический потенциал ( $V_p$ ) поверхности ППК и его изменение во время облучения светом со стороны стеклянной подложки со слоем ИТО и после выключения света. При этом определяли максимально достижимое значение ( $V_{pmax}$ ) потенциала поверхности ППК. Для измерения  $V_p$  и  $V_{pmax}$  применяли методику измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (метод Кельвина) [5]. В качестве датчика зонда использована Ag-пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда 80 Гц. Кинетику изменения  $V_p$  при облучении светом регистрировали с помощью запоминающего осциллографа. Для облучения образцов использовали светодиод с максимумом интенсивности излучения на  $\lambda = 650$  нм и силой света 30 кд. Интенсивность света, падающего на образец в области датчика зонда, 40 Вт/м<sup>2</sup>. Для изучения влияния заместителей (галогенов) в структуре олигомера на информационные свойства ППК в ГРС измерены кинетики изменения сигналов ЭПР в ППК при облучении светом лазера с  $\lambda = 650$  нм. Измерения проведены с использованием спектрометра X-диапазона (9 ГГц) Bruker Elexsys E580 FT/CW при комнатной температуре (20 °С), когда происходит формирование скрытого электростатического изображения в ГРС на этапе экспонирования голограмм.

**Результаты и их обсуждение.** Проведено сравнение спектральных характеристик ППК на основе галогенсодержащих олигомеров с их аналогом. Обнаружен батохромный сдвиг спектра поглощения di-I-ПЭПК и tri-Br-ПЭПК по сравнению с ПЭПК (рис. 1, а), который связан с введением атомов галогенов в карбазолильный фрагмент. Такой эффект известен [6], он сопровождается увеличением электронодонорности карбазолильного фрагмента, а именно при переходе от I к Br. На рис. 1, б представлены нормированные спектры поглощения ППК с СВПЗ1. Форма кривой и положение максимумов  $D(\lambda)$  одинаковы для этих ППК независимо от наличия заместителей I или Br. Ранее установлено [7], что в ППК с подобными сенсibilизаторами не образуются межмолекулярные комплексы с переносом заряда [8] между карбазолильными фрагментами и молекулами допанта, а в большом диапазоне их концентраций выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера и не образуются агрегаты этих молекул из-за длинной гибкой алкильной группы (в нашем случае  $-C_{17}H_{35}$ ).

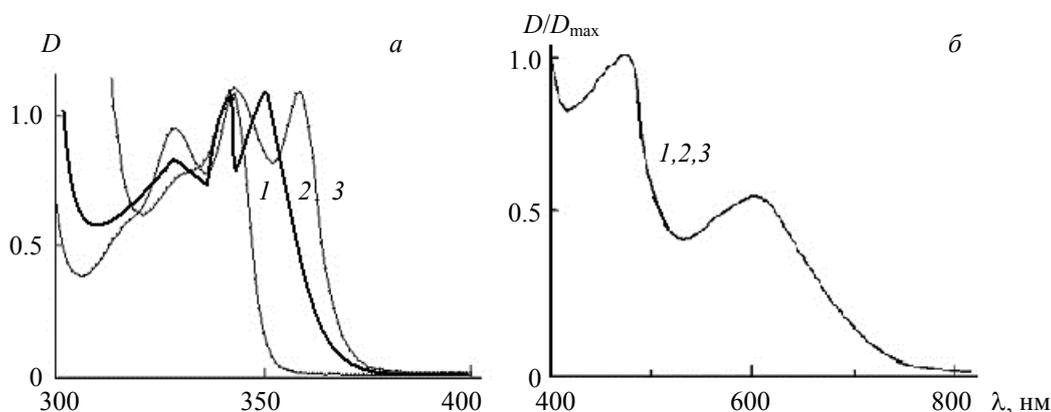


Рис. 1. Спектры поглощения пленок ПЭПК (1), di-I-ПЭПК (2) и tri-Br-ПЭПК (3) (а); нормированные спектры поглощения пленок ПЭПК (1), di-I-ПЭПК (2) и tri-Br-ПЭПК (3) с 3 мас.% СВПЗ1 (б)

На рис. 2, а представлены зависимости  $\eta(t)$  после начала проявления скрытого изображения голограммы; на рис. 2, б — зависимости  $\eta_{max}(\lg(It))$ , где  $I$  — интенсивность света, падающего на ГРС во время экспонирования голограммы. Начало нарастания  $\eta$  и достижение  $\eta_{max}$  (рис. 2, а) происходят практически при одинаковом времени  $t$ , пропорциональном температуре размягчения пленки. Последнее означает, что развитие геометрического рельефа поверхности пленки в процессе проявления голограммы происходит при одной и той же температуре независимо от наличия заместителей I или Br. Однако  $\eta_{max}$  больше для ГРС на основе tri-Br-ПЭПК по сравнению с di-I-ПЭПК и ПЭПК (рис. 2, б).

Поскольку температура размягчения ППК в исследуемых ГРС одинакова, следует принять, что величина  $\eta_{max}$  для фототермопластических регистрирующих сред в общем случае определяется тремя факторами: оптической плотностью (коэффициентом поглощения) ППК, эффективностью (квантовым выходом) фотогенерации носителей заряда, подвижностью носителей заряда. Так как в нашем случае поглощение света происходит в СВПЗ1 и оно одинаково во всех исследуемых ППК, то увели-

чение  $\eta_{\max}$  при переходе от ППК на основе ПЭПК к di-I-ПЭПК и tri-Br-ПЭПК может быть связано с возрастанием либо подвижности, либо концентрации носителей заряда, которые образуются в ППК за время экспонирования голограммы. Поэтому проведены дополнительные исследования для оценки возможности изменения подвижности носителей заряда и/или эффективности фотогенерации долгоживущих ЭДП, которые возникают за время экспонирования голограммы и диссоциируют во время проявления голограммы.

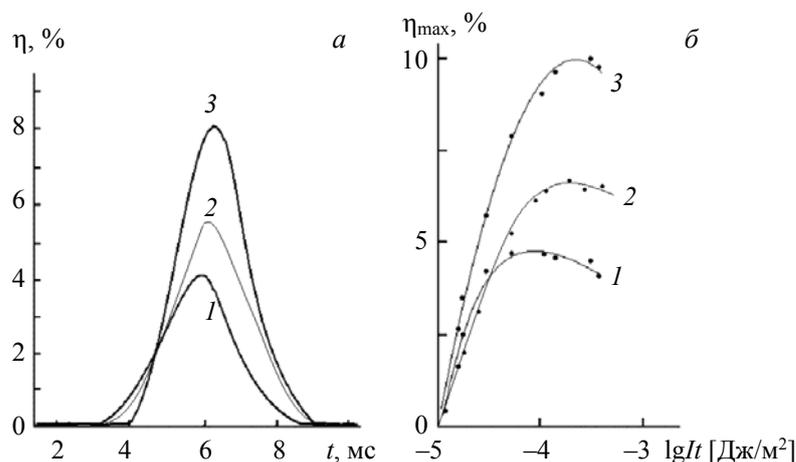


Рис. 2. Кинетики нарастания и релаксации  $\eta$  после начала импульса тока проявления голограммы плоского волнового фронта (а) и зависимости  $\eta_{\max}$  от  $\lg(It)$  (б) в ГРС с пленками ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (1), di-I-ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (2) и tri-Br-ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (3)

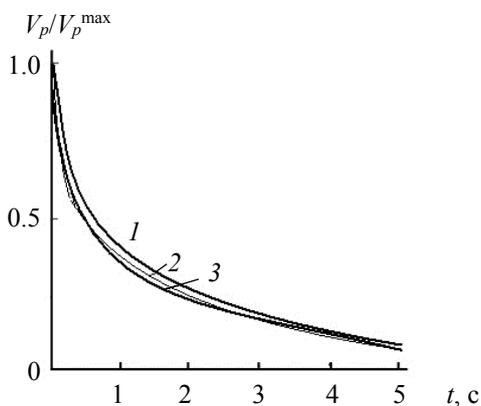


Рис. 3. Нормированные кинетики спада электрического потенциала поверхности пленок ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (1), di-I-ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (2) и tri-Br-ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (3) после их зарядки в коронном разряде и начала облучения

На рис. 3 представлены нормированные кинетики спада электрического потенциала поверхности ППК после их зарядки в коронном разряде и начала облучения  $\lambda = 650$  нм. Скорость спада потенциала поверхности ППК, которую можно оценить по отрезку времени  $t_{0.5}$  ( $V_{p\max}$  уменьшается в 2 раза), мало отличается в ряду исследуемых ППК ( $t_{0.5} \sim 0.6\text{—}0.8$  с). Поэтому можно считать, что в исследуемых ППК скорость движения (подвижность) неравновесных носителей заряда, которые ответственны за разрядку поверхности пленок, одинакова.

Вторая причина увеличения  $\eta_{\max}$  при переходе от ППК на основе ПЭПК к di-I-ПЭПК и tri-Br-ПЭПК может быть связана с увеличением разности энергий верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) молекулы СВПЗ1 и донорных фрагментов олигомера, при которой повышается энергетический барьер для геминальной рекомбинации дырок. Этот энергетический барьер для карбазольных фрагментов и молекул соединений, подобных СВПЗ1, составляет несколько десятых эВ.

Введение атомов галогенов в карбазольный фрагмент сопровождается батохромным сдвигом спектра поглощения олигомера по сравнению с ПЭПК (рис. 1, *a*), а разница энергий длинноволновых максимумов, которая пропорциональна энергии ВЗМО, составляет  $\sim 0.2$  эВ. Последнее означает, что на эту величину должны уменьшиться энергия потенциального барьера для рекомбинации дырок и, как следствие, время жизни фотогенерированных зарядовых пар и квантовый выход фотогенерации неравновесных носителей заряда. Однако  $\eta_{\max}$  больше для ГРС на основе tri-Br-ПЭПК по сравнению с di-I-ПЭПК и ПЭПК (рис. 2, *b*), что указывает на существование еще одной возможной причины увеличения концентрации ЭДП с большим временем жизни, например, рост концентрации триплетных ЭДП, вызванный влиянием атомов галогенов в ППК. Подтверждением служат результаты измерений кинетики изменения сигналов ЭПР в ППК при  $\lambda = 650$  нм, представленные на рис. 4. Видно, что из области поглощения СВПЗ1 в ППК образуются парамагнитные частицы, время жизни которых увеличивается в несколько раз при переходе от ППК на основе ПЭПК к di-I-ПЭПК и tri-Br-ПЭПК. Это означает, что за время экспозиции голограммы в ППК образуются носители заряда с большим временем жизни, которые являются основными при разрядке поверхности ППК в процессе проявления голограммы. На основании полученных экспериментальных результатов можно заключить, что время жизни носителей заряда увеличивается в ряду ППК на основе ПЭПК, di-I-ПЭПК и tri-Br-ПЭПК. Так как в этом же ряду увеличивается дифракционная эффективность голограмм (рис. 2), можно сделать вывод, что наличие галогеновых заместителей (особенно Br) в составе олигомеров улучшает качество голограмм из-за их влияния на спиновое состояние фотогенерированных зарядовых пар.

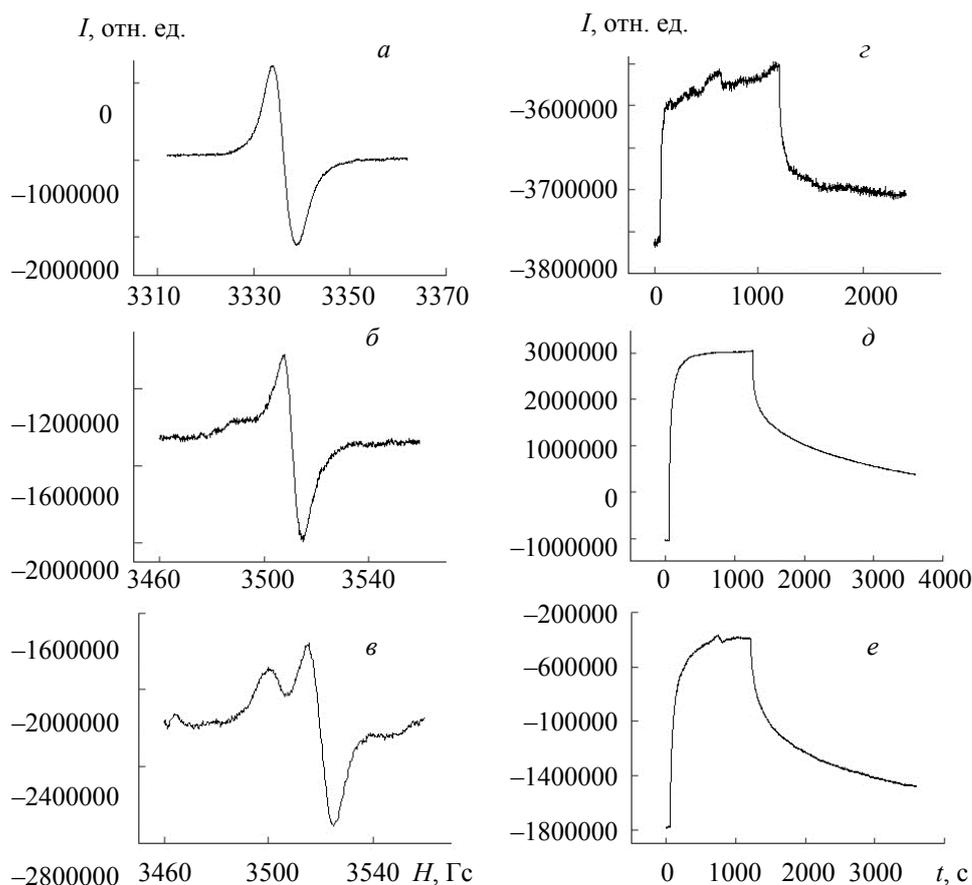


Рис. 4. Спектры сигнала ЭПР (*a—v*), кинетики максимума сигнала ЭПР после начала облучения светом лазера 650 нм и после выключения света (*z—e*) в ППК ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (*a, z*), di-I-ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (*b, d*) и tri-Br-ПЭПК+3 мас.% СВПЗ1 (*v, e*)

**Заключение.** Галогенсодержащие олигомеры могут быть очень эффективны при использовании в качестве основы пленки полимерных композитов для фототермопластического способа записи голограмм. Это подтверждено результатами измерений дифракционной эффективности голограмм, которая в два раза больше для пленок полимерных композитов на основе tri-Br-ПЭПК по сравнению с поли-N-эпоксипропилкарбазолом. С помощью метода электронного парамагнитного резонанса показано, что большая эффективность исследуемых галогенсодержащих олигомеров по сравнению с олигомером, не содержащим галогенов, определяется большей вероятностью фотогенерации долгоживущих зарядовых пар. Последнее важно для разработки новых фотопроводящих сред на основе пленок полимерных композитов не только для записи и хранения оптической информации, но и для использования в фотовольтаике и молекулярной электронике, где большое время жизни фотогенерированных носителей заряда имеет принципиальное значение для успешного применения таких сред.

- [1] R. M. Schaffert. *Electrophotography*, New York, Wiley (1981)
- [2] N. A. Davidenko, Yu. P. Getmanchuk, E. V. Mokrinskaya, L. R. Kunitskaya, I. I. Davidenko, V. A. Pavlov, S. L. Studzinsky, N. G. Chuprina. *Appl. Opt.*, **53**, N 10 (2014) B242—B247
- [3] N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, V. A. Pavlov, N. G. Chuprina, V. V. Kravchenko, N. N. Kuranda, E. V. Mokrinskaya, S. L. Studzinsky. *Appl. Opt.*, **57**, N 8 (2018) 1832—1837
- [4] N. Davidenko, H. Mahdi, X. Zheng, I. Davidenko, V. Pavlov, N. Kuranda, N. Chuprina, S. Studzinsky, A. Pandya, H. Karia, S. Tajouri, M. Dervenis, C. Gergely, A. Douplik. *Proc. SPIE*, **10612** (2018) 106120H
- [5] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 2921—2923
- [6] И. П. Жеребцов, Т. А. Сагаченко, В. П. Лопатинский. *Изв. Томск. политех. ин-та*, **163** (1970) 25—33
- [7] Н. А. Давиденко, А. А. Ищенко, Л. И. Костенко, Н. Г. Кувшинский, Д. Д. Мысык, Р. Д. Мысык. *ФТП*, **38**, № 5 (2004) 610—615 [N. A. Davidenko, A. A. Ishchenko, L. I. Kostenko, N. G. Kuvshinsky, D. D. Mysyk, R. D. Mysyk. *Semiconductors*, **38**, N 5 (2004) 588—593]
- [8] M. Pope, C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1982)