

**Е.А. Акимова¹, А.В. Стронский, А.П. Паюк,
А.Ю. Мешалкин¹, Ю.Ю. Бояринов¹, А.М. Присакар¹,
С.В. Робу¹, П.Ф. Олексенко, О.С. Литвин**

ЗАПИСЬ ГОЛОГРАММНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК НА КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Работа посвящена получению карбазолсодержащих тонких полимерных пленок методом нанесения из растворов и использованию их в качестве регистрирующих сред для записи голограммных дифракционных решеток. В качестве исследуемого полимерного материала был выбран полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Исследования морфологии поверхности пленок с помощью атомно-силовой спектроскопии показали хорошее качество поверхности полученных пленок. Дифракционная эффективность полученных после селективного травления решеток (~900 лин/мм) составляла ~18%. Полимерные пленки на основе полиэпоксипропилкарбазола обеспечивают высокое качество рельефа при записи голограммных дифракционных решеток.

Ключевые слова: полиэпоксипропилкарбазол, оптические свойства полимеров, регистрирующая среда, голограммные дифракционные решетки.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большую актуальность приобретает разработка композиций и технологических режимов получения тонких полимерных пленок и гибридных структур на основе неорганических и органических материалов с заданными оптическими параметрами, полифункциональность которых заключается в применении их как регистрирующих и фоторефрактивных сред, при изготовлении светоизлучающих диодов, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии и др. [1-4]. Цель настоящей работы заключалась в получении полимерных покрытий на твердых подложках с заданными толщинами и оптическими свойствами методом нанесения из растворов и в использовании их в качестве регистрирующих сред для записи голограммных дифракционных решеток. В качестве исследуемого полимерного материала был выбран полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Тонкие пленки были нанесены центрифугированием из раствора. Программирование режимов нанесения позволило получить слои с необходимой равномерностью путем соответствующего подбора условий нанесения, выбора растворителя и вязкости раствора.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК

Полимер был синтезирован как полимерная матрица с йодоформом CHI_3 в качестве фотосенсибилизирующего красителя. Поскольку полимерный материал чувствителен только в УФ области, его спектральная чувствительность должна была быть расширена до длины волны используемого лазера. Для обеспечения сдвига спектральной чувствительности в синюю область в образцы вводили сенсибилизирующий краситель – йодоформ CHI_3 . Зависимость фоточувствительности нанесенных пленок от содержания йодоформа исследовали ранее [3, 5]. Было установлено, что оптимальная концентрация йодоформа составляет порядка 10 мас.%. Полимер – 20% (ПЭПК) – готовили в химически

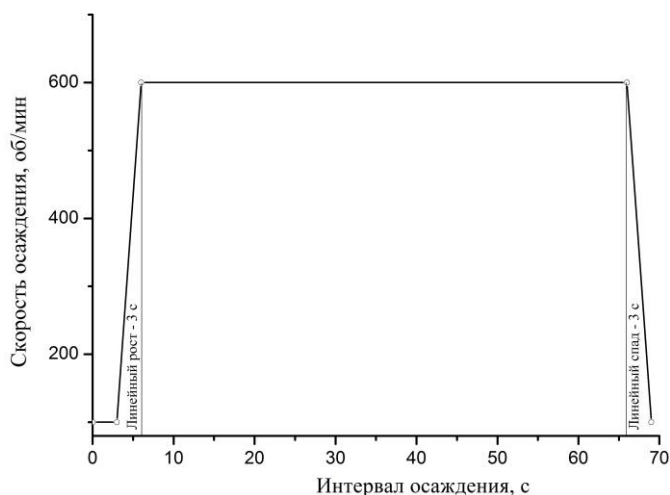


Рис. 1. Цикл нанесения пленок полиэпоксипропилкарбазола.

чистом толуоле с 10 мас.% содержанием йодоформа CHI_3 от массы полимера при комнатной температуре (на 10 мл раствора толуола 2 г ПЭПК и 0,2 г CHI_3).

Нанесение осуществляли из раствора на стеклянные подложки диаметром 50 мм с помощью системы SCS Spincoat G3P-8 методом центрифугирования. Цикл нанесения (69 с) показан на рис. 1. В течение первых трех секунд раствор наносили на подложку, потом на протяжении трех секунд вращение подложки ускорялось до 600 об/мин, и такая скорость сохранялась в течение 60 с. В следующие три секунды подложка останавливалась. Нанесение раствора проводили при комнатной температуре на воздухе. Полученные пленки высушивались на протяжении суток.

3. СВОЙСТВА ПЛЕНОК

Полученные пленки исследовали с помощью UV-VIS (УФ-ВИД) спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Спектры пропускания пленок получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord M40 в области длин волн 200...900 нм. Пленки имели высокую прозрачность (>80%) в видимой и ультрафиолетовой областях. Исследования тонких пленок с помощью спектроскопии показали хорошую однородность получаемых слоев и хорошее качество поверхности, что подтверждается появлением интерференционных полос в спектрах пропускания, а исследования морфологии поверхности пленок с помощью атомно-силовой спектроскопии показали хорошее качество поверхности полученных пленок (рис. 2).

Толщину пленок измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, полученные интерференционные картины фотографировали и обрабатывали на компьютере с использованием программы Optic Meter, что позволяло измерять толщину пленок в пределах от 0,1 до 3 мкм. Также толщину пленок измеряли

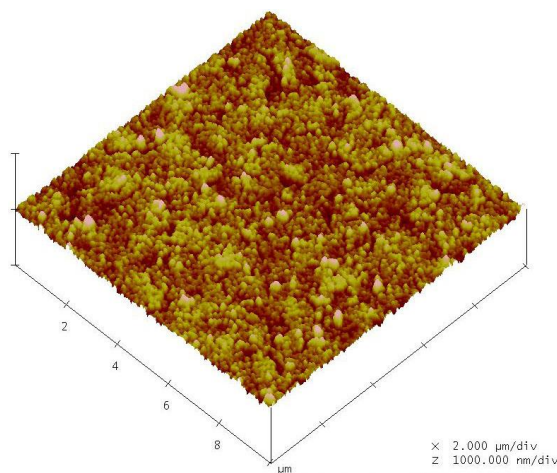


Рис. 2. АСМ изображение поверхности тонких пленок полиэпоксипропилкарбазола.

с помощью атомно-силовой микроскопии. Толщины пленок находились в пределах 1.1...1.3 мкм. С помощью метода огибающих кривых экстремумов в спектре пропускания был определен показатель преломления слоев в видимой области спектра, составивший 1.62 для $\lambda = 650$ нм.

4. ЗАПИСЬ ГОЛОГРАММНЫХ РЕШЕТОК

Запись голограммных дифракционных элементов проводили с использованием схемы, показанной на рис. 3, при комнатной температуре на длине волны $\lambda = 473$ нм,

мощность лазерного излучения составляла $W = 100$ мВт. Отношение интенсивности пучков составляло 1:1, пространственная частота интерференционной картины ~ 900 лин/мм (период 1.11 мкм). После записи голограммных дифракционных решеток проводили селективное травление для получения поверхностного рельефа. Дифракционная эффективность в пропускании на длине волны 633 нм определялась как отношение интенсивности света, дифрагировавшего в первый порядок дифракции, к интенсивности падающего излучения ($\eta = I_1 / I_{\text{пад}} \times 100\%$).

При экспонировании интерференционной картиной карбазолсодержащих тонких полимерных пленок молекулы СНI_3 возбуждаются и происходит перенос электронов между карбазольным кольцом и СНI_3 . Эта реакция дает радикал карбазола, который инициирует реакцию полимеризации. Такая структуризация происходит без существенного изменения показателя преломления и пропускания пленки, на что указывают очень малые значения дифракционной эффективности непосредственно записываемых дифракционных решеток (после записи дифракционная эффективность полученных решеток была меньше 0.1%). Для формирования поверхностного рельефа проводилось селективное травление проэкспонированных слоев в четыреххлористом углероде. Дифракционная эффективность полученных после селективного травления решеток была $\sim 18\%$. Высота рельефа полученных решеток составляла ~ 140 нм, что дает глубину модуляции рельефа $h/d \sim 0.12$ (h – высота рельефа, d – период решетки). Такая глубина модуляции рельефа не обеспечивает получения максимальных значений дифракционной эффективности голограммных дифракционных решеток (максимальная дифракционная эффективность рельефно-фазовых решеток в

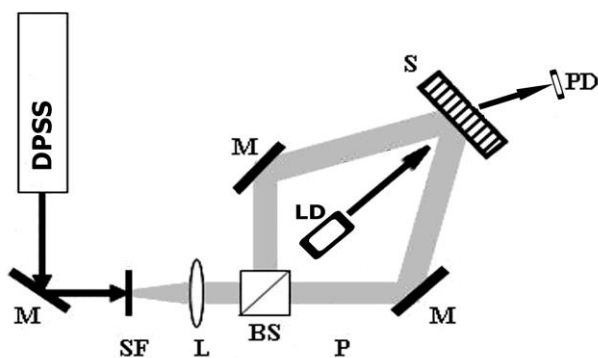


Рис. 3. Схема записи дифракционных решеток: DPSS – лазер, SF и L – коллиматор, BS – делительный кубик, M – плоские зеркала, S – регистрирующая среда (образец), LD – светодиод, PD – регистрирующее устройство.

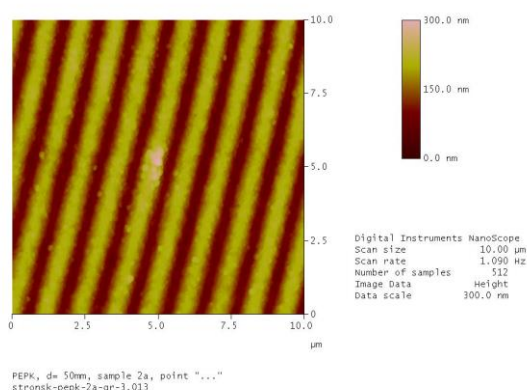


Рис. 4. АСМ изображение голограммной дифракционной решетки, записанной на тонких полимерных слоях с последующим селективным травлением.

Таблица. Зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции.

№ образца	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
Время экспозиции, с	15	30	60	120	15	30	60	120	240
η , %	1,4	6,2	14	18	2,5	13	18,5	14	10

автоколлимационной схеме обеспечивается при $h/d \sim 0.2...0.3$ [6, 7]). Зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции приведена в таблице.

На рис. 4 показано АСМ изображение голограммной дифракционной решетки, записанной на тонких полимерных слоях с последующим селективным травлением. Из рисунка видно, что полимерные пленки на основе полиэпоксипропилкарбазола обеспечивают высокое качество рельефа при записи голограммных дифракционных решеток.

5. ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что исследованные карбазолсодержащие тонкопленочные полимерные структуры перспективны для использования в качестве регистрирующих сред в голографии, а также для изготовления различных голограммных оптических элементов.

Данная работа была выполнена при поддержке проекта FP-7 SECURE-R21.

**E. A. Achimova, A. V. Stronski, A. P. Paiuk, A. Yu. Meshalkin,
Yu. Yu. Boiarinov, A. M. Prisacar, S. V. Robu, P. F. Oleksenko,
O. S. Lytvyn**

RECORDING OF HOLOGRAPHIC DIFFRACTION GRATINGS ON CARBAZOLE-CONTAINING POLYMER THIN FILMS

This work is devoted to fabrication of the carbazole-containing polymer thin films by spin-coating and their use as recording media for production of holographic diffraction gratings. Polyepoxypropylcarbazole (PEPC) was chosen as polymer material. AFM microscopy-assisted investigations of surface morphology of the obtained films have shown good quality of the surface. Diffraction efficiency of the gratings obtained after selective etching (spatial frequency $\sim 900 \text{ mm}^{-1}$) was $\sim 18\%$. Polymer films based on PEPC provide good quality of relief in the process of holographic diffraction gratings recording.

Keywords: polyepoxypropylcarbazole, optical properties, recording media, holographic diffraction gratings.

1. *Александрова Е.Л.* Светочувствительные полимерные полупроводники // Физика и техника полупроводников. – 2004. – **38**. – №10. – С. 1153-1194.
2. *Давиденко Н.А., Козозей В.Н., Ищенко А.А.* и др. Электро- и фотопроводимость полимерных композитов, содержащих гетерополиядерный Cu(II)/Mn(II) комплекс, в присутствии ионных полиметиновых красителей // Физика и техника полупроводников. – 2007. – **41**. – № 6. – С. 654-660.
3. *Andries A., Abaskin V., Achimova E.* et al. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media // phys. status solidi (a). – 2011. – **208**. – №8. – P. 1837-1840.
4. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Коротченко О.А.* Фотозлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя // Письма в ЖТФ. – 2012. – **38**. – №20. – С. 30-37.

5. *Paiuk O., Meshalkin A., Boiarinov Yu. et al.* Surface relief recording in carbazole-containing polymer thin films // Сбірка тез III міжнародної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (20-23 травня 2014 р., м. Кременчук, Україна), КрНУ ім. М. Остроградського. – 2014. – С. 181-182.
6. *Loewen E.J., Neviere M., Maystre D.* Grating efficiency theory as it applies to blazed and holographic gratings // *Appl. Opt.* –1977. – **16**. – № 10. – P. 2711-2721.
7. *Дмитриева Л.А., Голубенко И.В., Савицкий Г.М.* Дифракционная эффективность голографических решеток симметричных профилей // *Оптико-механическая промышленность.* –1985. – **1**. – С. 4-6.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
проспект Науки, 41
03028 Киев
E-mail: stronski@isp.kiev.ua

Получено 24.04.2014

¹Институт прикладной физики
Академии Наук Молдовы,
ул. Академическая, 5,
MD-2028 Кишинев, Молдова