

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК, ЗАПИСАННЫХ В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА С ДОБАВКОЙ ЙОДОФОРМА

© 2023 г. С. А. Сергеев^а *, С. В. Робу^б, А. Ю. Мешалкин^а, М. С. Йову^а

^аИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет,
ул. Академией, 5, Кишинев, МД-2028, Молдова

^бМолдавский государственный университет, ул. Матеевич, 60, Кишинев, МД-2003, Молдова

*E-mail: sersegal@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

В пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола, содержащих 10 мас. % добавку CHI_3 , проведена электронно-лучевая запись дифракционных решеток с периодом около 1 мкм при различных дозах электронного облучения. Изучалось влияние длительности хранения в темноте дифракционных решеток на их дифракционную эффективность. Наблюдалось пострадиационное возрастание дифракционной эффективности решеток, записанных при сравнительно низких дозах электронного облучения. Стабилизация значений дифракционной эффективности происходила примерно на шестой день после записи дифракционных решеток.

Ключевые слова: пленки поли-N-эпоксипропилкарбазола, электронно-лучевая запись, дифракционная решетка, дифракционная эффективность

DOI: 10.31857/S0023119323030129, **EDN:** KDYKIP

ВВЕДЕНИЕ

В обзорной статье [1] приведен подробный анализ светочувствительных полимерных полупроводников, включающий в себя, в частности, описание механизма проводимости и сравнение полимеров различных рядов. Отмечено [1], что практическое применение светочувствительных полимеров обусловлено возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Исходя из выявленных принципов выбора состава полимеров, обладающих сравнительно высокой фотоувствительностью, в числе других отмечены карбазол содержащие полимеры [1]. В обзоре [2] указаны следующие важные свойства полимеров карбазольного ряда: в карбазольные кольца могут быть легко введены различные заместители; карбазольные группы легко формируют относительно стабильные катионы радикалов. Карбазолильный фрагмент является донором и активно участвует в образовании комплексов с переносом заряда.

В ряду карбазол содержащих соединений наибольшее внимание привлекли близкие по химическому составу поли-N-винилкарбазол (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Среди их отличительных свойств отмечается [3], что на-

личие в мономерном звене ПЭПК атома кислорода делает этот полимер более устойчивым к окислению по сравнению с ПВК, что обуславливает более стабильные электрические и оптические характеристики. Установлено [4], что в пленках ПЭПК в отличие от ПВК не наблюдаются признаки кристаллизации.

Преимущество карбазолсодержащих аморфных молекулярных полупроводников для фототермопластической записи (ФТПЗ) отмечено в монографии [5], в которой изложены результаты многолетних исследований пленок ПВК и ПЭПК с различными добавками. Изучены характеристики регистрирующих сред для метода ФТПЗ, сформированных на основе пленок ПЭПК, содержащих добавки органических соединений [6]. Добавки-фотосенсибилизаторы вводят, в частности, для смещения актиничного света в видимую область спектра. Исследовано влияние электроноакцепторных добавок CHI_3 и CBr_4 на фотохимические реакции в ПВК [7–9]. Показано [8], что ПВК образует с CHI_3 слабые комплексы с переносом заряда, которые являются центрами светочувствительности. На основании экспериментальных данных были предложены схема процесса фотоокисления ПВК йодоформом и механизм фотоструктуризации полимера $\text{ПВК} + \text{CHI}_3$ в

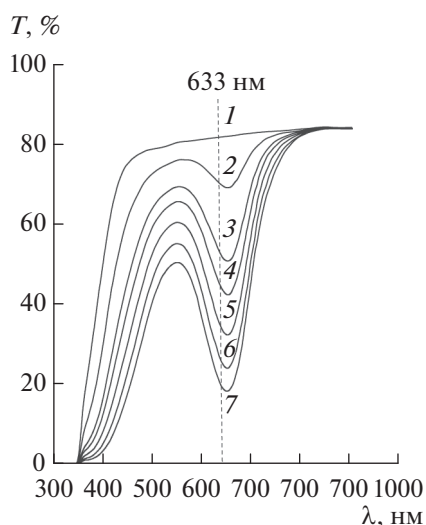


Рис. 1. Спектры пропускания пленок ПЭПК + CHI_3 до (1) и после (2–7) УФ-облучения. Время экспонирования, мин: 3 (2); 10 (3); 15 (4); 25 (5); 40 (6); 60.

растворе [7] и твердой фазе [9]. Изложен также аналогичный процесс оптической записи с участием КПЗ в пленках ПЭПК с добавками йодоформа [10].

В работе [11] изучено влияние добавки йодоформа на оптические свойства карбазолсодержащих сополимеров, состоящих из карбазолилэтилметакрилата (КЭМ) и октилметакрилпта (ОМА) в соотношении 60 : 40 мол. %. Выявлена роль йодоформа в образовании КПЗ в данном сополимере, а также в фотоструктурных изменениях посредством перекрестной сшивки полимерных цепей. В работе [12] было изучено влияние процентного содержания добавки йодоформа на фоточувствительность пленок КЭМ : ОМА и ПЭПК. В условиях проведенного эксперимента в обоих случаях оптимальное содержание CHI_3 оказалось одинаковым и составляло около 10 мас. %. В пленках ПЭПК + CHI_3 были сформированы рельефные дифракционные решетки с помощью голографической записи и последующего химического травления [12, 13].

В данной статье изложены результаты исследования пострадиационной стабилизации дифракционных решеток (ДР) в пленках ПЭПК + CHI_3 после электронно-лучевой записи.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) осуществлялся по анионному механизму полимеризации в присутствии 2% раствора гидроксида калия при температуре 120°C в течение 4 ч. Полученные олигомеры были очищены путем двойного переосаждения в гексане. Молекулярная масса

составляла от 2000 до 3000. Температура стеклования варьировала от 73 до 80°C .

Из растворов полимеров были приготовлены слои ПЭПК, содержащие в качестве сенсibilизатора 10%-ную массовую добавку йодоформа (CHI_3). Слои толщиной 5 мкм были нанесены методом полива на лавсановую основу с подстилающим полупрозрачным электродом для стока заряда. Слои были просушены в обеспыленной камере при комнатной температуре в течение 24 ч.

Электронно-лучевая запись дифракционных решеток осуществлялась в растровом электронном микроскопе Tesla BS 300 с использованием встроенной системы сканирования пучка электронов. Ток пучка электронов, определяющий дозу электронного облучения (q) изменялся в пределах $0.1\text{--}5.0$ нА. Ускоряющее напряжение 23 кВ обеспечивало проникновение электронного пучка сквозь всю толщину регистрирующей пленки ПЭПК. Были записаны ДР с периодом 1 мкм и размером 400×600 мкм².

Дифракционная эффективность (ДЭ) измерялась в пропускании в первом порядке дифракции при перпендикулярном падении лазерного пучка с длиной волны 0.633 мкм (He-Ne лазер). Определялось абсолютное значение дифракционной эффективности, то есть отношение интенсивностей дифрагированного и падающего световых пучков. Измерение ДЭ проводилось в течение недели после записи дифракционных решеток при хранении образца в темноте.

Одной из особенностей электронно-лучевой записи является сравнительно небольшая рабочая площадка. Это затрудняет изучение влияния электронного облучения на оптические свойства регистрирующей среды. В связи с этим дополнительно изучалось влияние УФ-облучения на оптические свойства слоев ПЭПК + CHI_3 . Облучение проводилось с помощью ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 (освещенность $E = 3.3$ мВт/см²) с отсекающим инфракрасным фильтром (УФС-5). Время экспонирования варьировалось в интервале 3–60 мин. До и после засветки регистрировались спектры пропускания с помощью двухлучевого спектрофотометра SPECORD M40 в области длин волн 200–900 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры пропускания пленок ПЭПК + CHI_3 до облучения (кривая 1) и после УФ облучения при возрастании времени экспонирования (кривые 2–7).

УФ-облучение приводило к появлению полосы поглощения при 652 нм, усиливающейся с ростом времени экспонирования. Как видно, длина волны считывающего излучения (633 нм) попадает в спектральную область сильного поглощения. С

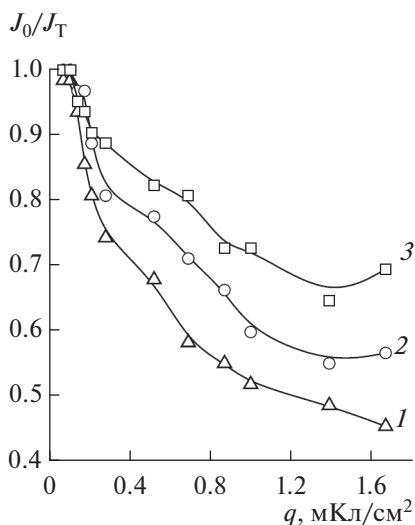


Рис. 2. Зависимости $j_0(q)$ полученные через сутки (1), двое (2) и четверо (3) суток после записи дифракционных решеток.

помощью оптических исследований пленок ПЭПК было получено значение показателя преломления равное 1.6 (для длины волны 650 нм). Введение йодоформа в матрицу ПЭПК приводило к небольшому увеличению показателя преломления.

Электронно-лучевое облучение пленки ПЭПК + CHI_3 вызывало уменьшение пропускания He–Ne лазерного пучка. Оно выявлялось с помощью сравнения интенсивностей прошедшего через ДР (J_0) (нулевой порядок дифракции) и прошедшего через образец рядом с ДР (J_T) пучков света. Определялось приведенное значение $j_0 = J_0/J_T$, которое отражает относительное изменение пропускания света в области записи дифракционной решетки. В частности, это справедливо для низких значений ДЭ, наблюдаемых экспериментально. На рис. 2 показаны зависимости $j_0(q)$, полученные через различное время хранения в темноте образца после записи ДР.

При низких значениях q влияние электронного облучения на пропускание было незначительным ($J_0 \approx J_T$). По результатам начальных измерений (сутки после записи) с ростом дозы электронного облучения значение j_0 уменьшалось от 1 до 0.45 (кривая 1). Это согласуется с уменьшением пропускания пленки ПЭПК + CHI_3 на длине волны 633 нм при увеличении времени экспонирования УФ-светом (рис. 2). При выдержке образца в темноте вплоть до 4 сут наблюдалось увеличение j_0 , что свидетельствует об уменьшении индуцированного потемнения в облученных электронным пучком областях. Дальнейшее хранение образца не вызывало заметных изменений в пропускании ДР.

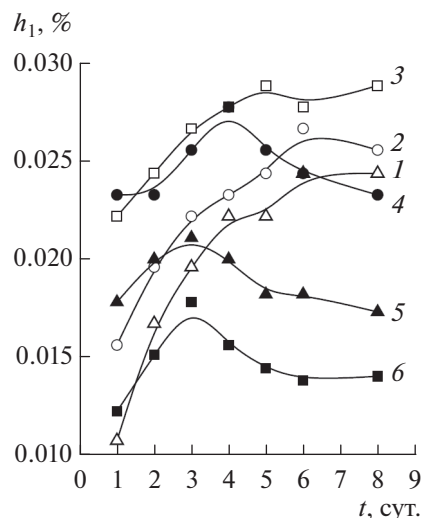


Рис. 3. Зависимости ДЭ от времени хранения ДР. Доза электронного облучения q (мКл/см²): 0.1 (1); 0.14 (2); 0.28 (3); 0.36 (4); 0.7 (5); 1.0 (6).

На рис. 3 кривыми 1–6 приведены зависимости дифракционной эффективности от времени хранения в темноте для ДР, записанных при различных дозах электронного облучения.

Для решеток, записанных низкими дозами (кривые 1–3) выдержка в темноте после записи приводила к заметному увеличению дифракционной эффективности. Повышение дозы электронного облучения выше некоторой величины приводило к изменению характера зависимости $\eta_1(t)$: сначала значение ДЭ возрастало, а затем уменьшалось (кривые 4–6). Для всех дифракционных решеток значение ДЭ стабилизировалось примерно через 6–7 суток после выдержки в темноте. Обращает внимание, что ввиду различного характера зависимости $\eta_1(t)$ близкие изначально значения ДЭ решеток, записанных при разных q , после стабилизации заметно отличались (попарно кривые 1 и 6, 2 и 5, 3 и 4). При этом низкие дозы электронного облучения оказались предпочтительнее.

На рис. 4 приведены зависимости $\eta_1(q)$ полученные после суточного хранения в темноте образца после записи ДР и после стабилизации ДР.

Участок нарастания ДЭ на начальной зависимости $\eta_1(q)$ хорошо укладывается на прямую, исходящую из начала координат. Именно на этом участке происходило наибольшее увеличение ДЭ дифракционных решеток при хранении в темноте. В областях максимума и спада начальной зависимости $\eta_1(q)$ дифракционная эффективность изменялась сравнительно слабо.

Ввиду тождественности карбазолсодержащих полимеров ПВК и ПЭПК обсуждение представленных результатов базируется на анализе, изложенном в статьях [7–9], посвященных ПВК + CHI_3 .

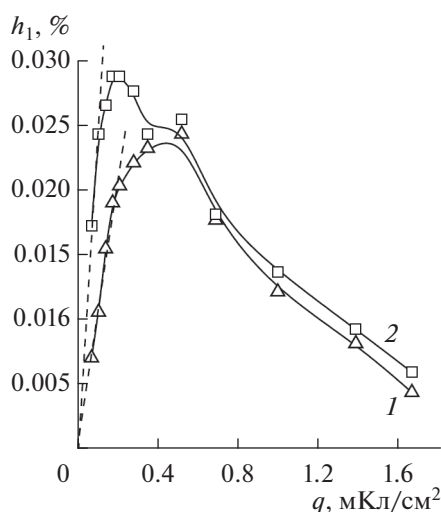


Рис. 4. Зависимости $\eta_1(q)$ полученные через сутки (кривая 1) и через 6 суток (кривая 2) после записи ДР.

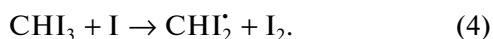
В работе [10] отмечено, что ПЭПК так же, как и ПВК образует с CHI_3 слабые комплексы с переносом заряда



Соответствующая структурная формула КПЗ (рис. 5) аналогична формуле, приведенной в [7] для состава ПВК + CHI_3 .

Экспериментально установлено [9], что облучение светом в области поглощения КПЗ и γ -радиацией оказывают одинаковое воздействие на пленку ПВК, содержащую CHI_3 . Исходя из этого, можно считать, что облучение электронным пучком и актиничным светом инициируют одинаковые процессы в пленке ПЭПК, содержащей CHI_3 .

Пленка ПЭПК + CHI_3 изначально содержит равномерно распределенные комплексы с переносом заряда $\text{ПЭПК} \cdot \text{CHI}_3$ и оставшиеся несвязанными молекулы CHI_3 . На стадии инициирования электронное облучение по аналогии с оптическим возбуждением [8, 10] вызывает распад КПЗ с образованием свободных радикалов, а также атомов и молекул йода:



Электронное облучение может также инициировать разложение CHI_3 , подобное фоторазложению [8]:



Таким образом, в матрице ПЭПК образуется многокомпонентная структура. В процессе записи

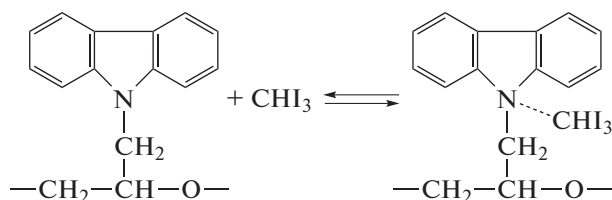


Рис. 5. Образование КПЗ в пленке ПЭПК + CHI_3 .

ДР вдоль ее вектора формируется периодическое распределение продуктов радиационно-химических реакций, а также КПЗ и несвязанных CHI_3 . При этом пространственное распределение продуктов радиационно-химических реакций синфазно Гауссову распределению электронов в электронном пучке, а распределение как КПЗ, так и несвязанных CHI_3 — противофазно. В соответствии с приведенным в [14] соотношением, исходящим из формулы Лоренца–Лорентца [15], совокупность пространственной модуляции компонентов модифицированной пленки ПЭПК + CHI_3 обуславливает суммарную модуляцию показателя преломления.

Промежуточные продукты, образованные на стадии инициирования, обеспечивают протекание цепных темновых реакций [7–9]. Карбазольный радикал ПЭПК $^\bullet$, взаимодействуя с I_2 , инициирует цепную реакцию димеризации с переносом заряда, приводящую к сшиванию полимера [10] через позиции 3,6 карбазольного ядра. Как отмечено в [10], цепная реакция сшивания сопровождается последовательным образованием дикатиона ПЭПК $_2^{2+}$ и дикатионной соли ПЭПК $_2^{2+}(\text{I}_3^-)_2$, обуславливающих появление полосы оптического поглощения с максимумом около 670 нм. По-видимому, такую же природу имеют представленная на рис. 1 полоса оптического поглощения с максимумом около 650 нм, а также индуцированное электронным облучением потемнение пленки ПЭПК + CHI_3 (рис. 2). Пространственная модуляция совместно коэффициента поглощения и показателя преломления формируют амплитудно-фазовую дифракционную решетку.

Наибольший интерес представляют ДР, записанные сравнительно низкими дозами электронного облучения $q < q^*$ ($q^* \approx 0.3$ мКл/см 2), соответствующими участку линейного нарастания зависимости $\eta_1(q)$. Для таких решеток с незначительным индуцированным потемнением (рис. 2) наблюдалось монотонное возрастание дифракционной эффективности при хранении в темноте (кривые 1–3 на рис. 3). Это позволяет сделать вывод о преобладающем вкладе модуляции показателя преломления в формирование дифракционных решеток, записанных при низких q .

Зависимости $\eta_1(t)$, полученные при $q < q^*$ согласуются с результатами исследования стабилизации голограмм, записанных в слоях полиметилметакрилата (ПММА) с добавками молекул фенантренина (ФХ) [16–19] и нафтохинона (НХ) [20] хромофоров. Например, дифракционная эффективность голограмм, записанных в ПММА + ФХ достигала максимума после отжига в темноте при 55°C в течение 12 суток [19]. Фотохимическая реакция при голографической записи инициирует пространственную модуляцию как встроенных в цепочку ПММА, так и свободных молекул ФХ. Согласно предложенной модели [16, 17], рассмотренной также в [14], это обуславливает образование двух фазовых дифракционных решеток, находящихся в противофазе друг к другу. Последующая после записи диффузия несвязанных молекул ФХ приводит к выравниванию их пространственного распределения и увеличению суммарной амплитуды модуляции показателя преломления. Такой же механизм диффузионного усиления фазовой голограммы реализуется и после записи в ПММА + НХ при индуцированном светом отделении молекул нафтохинона хромофора НХ от полимерной цепочки [20]. Установлено [16, 17], что время стабилизации голограммы сильно зависит от ее пространственной частоты и температуры отжига.

Схожесть ПЭПК + CHI_3 с рассмотренными полимерами состоит в инициированной облучением модуляции распределения в матрице ПЭПК различных компонентов. Это предполагает участие различных пострадиационных процессов диффузии в темновой стадии формирования ДР. Установлено [8, 9], что диффузия образовавшихся атомов и молекул йода обуславливает медленное протекание (в течение нескольких часов) темновой реакции сшивания полимера в облученной области. Длительное (в течение 6 суток) пострадиационное изменение дифракционной эффективности может быть вызвано диффузионными процессами в комбинированной фазовой дифракционной решетке. Можно предположить, что увеличение суммарной амплитуды модуляции показателя преломления вызвано выравниванием вдоль вектора ДР распределения атомов и молекул йода, либо CHI_3 .

На ход зависимости $\eta_1(q)$ оказывает влияние уширение области рассеяния электронов в мишени с ростом q . При $q > q^*$ в процессе последовательной записи соседних линий решетки эти области перекрываются, что приводит к повторному электронному облучению соответствующей области регистрирующей среды. С ростом q это сначала ослабляет увеличение, а затем вызывает уменьшение амплитуды модуляции оптических параметров пленки ПЭПК + CHI_3 . Этим обусловлен участок спада на зависимости $\eta_1(q)$. Следует заметить, что повторному обучению подвергается уже модифицированная при записи предыдущей линии

область пленки ПЭПК + CHI_3 . Это может привести к образованию дополнительных продуктов электронного облучения в сравнении с основной областью записи (вне области перекрытия). Возможно, указанные факторы обуславливают участок спада на зависимости $\eta_1(t)$ для решеток, записанных при $q > q^*$, не наблюдаемый для решеток, записанных при $q < q^*$.

Следует заметить, что практическое значение имеет индуцированная облучением модуляция скорости растворения пленки ПЭПК + CHI_3 , обуславливающая формирование рельефных структур. В свете полученных результатов представляется интересным изучение влияния времени хранения образца после записи на свойства рельефно-фазовых ДР, сформированных в данном полимере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках ПЭПК + CHI_3 проведена электронно-лучевая запись дифракционных решеток с периодом около 1 мкм. На основании полученных результатов можно сделать вывод о преимущественном вкладе модуляции показателя преломления в формирование дифракционных решеток. Индуцированная электронным облучением пространственная модуляция оптических параметров пленки ПЭПК + CHI_3 обусловлена радиационно-химическими реакциями, инициированными распадом комплексов с переносом заряда ПЭПК • CHI_3 . Обнаружена долговременная (в течение недели) стабилизация дифракционных решеток при хранении в темноте при комнатной температуре. Стабилизация ДР, записанных при низких дозах электронного облучения, приводила к двукратному и более увеличению дифракционной эффективности. Посттрадиционное возрастание ДЭ предположительно может быть объяснено процессами диффузии, обусловленными модуляцией пространственного распределения продуктов радиационно-химической реакции, инициированной электронным облучением.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проводилась при финансовой поддержке Национального агентства по исследованиям и разработкам Республики Молдова в рамках научных проектов № 20.80009.5007.03, № 20.80009.5007.14 и № 22.80013.5007.6BL.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
2. Grazulevicius J.V., Strohmriegl P., Pielichowski J., Pielichowski K. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1297.
3. Алешин А.Н., Александрова Е.Л., Щербаков И.П. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 5. С. 931.

4. Ундзенас А.И., Герт Е.В. // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. (А) XXV. № 5. С. 984.
5. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. // Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994. 176 с.
6. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 297.
7. Колнинов О.В., Милинчук В.К., Струков Е.Г., Колесникова В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1980. Т. (А) 22. № 9. С. 2042.
8. Колнинов О.В., Милинчук В.К., Колесникова В.В. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. (А) 32. № 3. С. 473.
9. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Красавина Т.А., Милинчук В.К. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. (А) 32. № 10. С. 2192.
10. Колнинов О.В., Красавина Т.А., Колесникова В.В., Милинчук В.К., Комаров А.Н., Цышкова Н.Г., Трофимов Ф.А. // Журн. научной и прикладной фотографии. 1994. Т. 39. № 1. С. 23.
11. Chilat E., Bodin A., Chambon S., Frezet L., Rivaton A., Robu S., Bolte M., Mailhot B. // Proc. of SPIE. 2007. V. 6657. P. 66570A-1.
12. Bivol V.V., Robu S.V., Prisacari A.M., Meshalkin A.Yu., Vlad L.A., Karaman M.I. // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. № 3. P. 178.
13. Акимова Е.А., Стронский А.В., Паюк А.П., Мешалкин А.Ю., Бояринов Ю.Ю., Присакарь А.М., Робу С.В., Олексенко П.Ф., Литвин О.С. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2014. № 49. С. 31.
14. Mahilny U.V., Marmysh D. N., Tolstik A. L., Matusevich V., Kowarschik R. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2008. V. 10. № 8. 085302.
15. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Изд. 2-е. М.: Наука, 1973. 720 с.
16. Veniaminov A.V., Goncharov V.F., Popov A.P. // Opt. Spectrosc. 1991. V. 70. № 4. P. 505.
17. Вениаминов А.В., Седунов Ю.Н. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т. 38. № 1. С. 71.
18. Veniaminov A. V. Bandyuk O.V., Andreeva O.V. // J. Opt. Technol. 2008. V. 75. № 5. P. 306.
19. Steckman G.J., Solomatine I., Zhou G., Psaltis D. // Optics Letters. 1998. V. 23. № 16. P. 1319.
20. Steckman G.J., Shelkovnikov V., Berezhnaya V., Gerasimova T., Solomatine I., Psaltis D. // Optics Letters. 2000. V. 25. № 9. P. 607.