

EWA SCHAB-BALCERZAK

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
e-mail: eschab-balcerzak@cmpw-pan.edu.pl

Holograficzne siatki dyfrakcyjne w funkcjonalizowanych poliamidoimidach

Streszczenie — Przedstawiono podsumowanie wyników badań własnych dotyczących holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych w serii poliamidoimidów (PAI) funkcjonalizowanych chromoforami azobenzenowymi. Polimery te różniły się budową łańcucha głównego, podstawnikami w grupie azobenzenowej, miejscem jej wprowadzenia do polimeru oraz zawartością chromoforu (schemat A). Holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych badano przy użyciu lasera Ar^+ o długości linii 488 i 514,5 nm. Pomiary wykonano w dwóch wariantach konfiguracji polaryzacji wiązek piszących: *s-s* i *s-p*. Wydajność dyfrakcji w badanych polimerach sięga 3,6 %. Za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) obserwowano tworzenie się siatek reliefowych charakteryzujących się regularną, sinusoidalną modulacją powierzchni. Omówiono zależność kinetyki zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz głębokości modulacji powierzchni od budowy funkcjonalizowanych PAI.

Słowa kluczowe: poliamidoimidy, chromofory azobenzenowe, holograficzne siatki dyfrakcyjne, topografia powierzchni.

HOLOGRAPHIC DIFFRACTION GRATINGS IN FUNCTIONALIZED POLYAMIDE IMIDES

Summary — The paper recapitulates the results of own research concerning the holographic diffraction grating recording for series of polyamide imides (PAI) functionalized with azobenzene chromophores. The polymers differed in the backbone chain structure, in substituents in azobenzene group and this group position in the chain as well as in chromophore content (Scheme A, Table 2). Holographic diffraction grating recording was investigated using Ar^+ laser beam at 488 and 514.5 nm wavelength (Table 1, Fig. 1). The measurements were done at two variants of configurations of laser beam polarization *i.e.* *s-s* or *s-p* (Fig. 2). The polymers show diffraction efficiency up to 3.6 % (Table 3 and 4). The formation of surface relief gratings (SRG), characterized by regular sinusoidal surface modulation, has been observed with use of atomic force microscopy (AFM) (Fig. 3 and 4). Dependences of kinetics of diffraction grating recording and the depth of surface modulation on PAI functionalization were discussed.

Key words: polyamide imides, azobenzene chromophores, holographic diffraction gratings, surface topography.

Fotonika to dział nauki i technologii obejmujący praktyczne wykorzystanie właściwości fotonów w konstruowaniu urządzeń zdolnych do przetwarzania danych i sterowania różnego rodzaju procesami optycznymi [1]. Podstawę jej rozwoju stanowi możliwość indukowania światłem zmian fizykochemicznych parametrów materiałów fotoaktywnych. Intensywny postęp w dziedzinie fotoniki stał się siłą napędową poszukiwań nowych materiałów polimerowych o pożądanym właściwościach. W tym celu realizuje się syntezę związków wielkocząsteczkowych projektowanych na podstawie wiedzy o wpływie czynników molekularnych na fotoindukowane efekty.

Wśród materiałów fotoaktywnych dominującą pozycję zajmują polimery fotochromowe. Zawierają one kowalencyjnie przyłączone chromofory stanowiące po-

chodne azobenzenu [2, 3]. Ich cechą charakterystyczną jest zdolność do odwracalnej fotoizomeryzacji typu *trans-cis* wywołującej szereg zmian fizykochemicznych właściwości materiału.

W przypadku polimerów fotochromowych, interferencja dwóch spójnych, spolaryzowanych wiązek laserowych powoduje powstanie w nich modulacji natężenia światła lub modulacji wypadkowego stanu polaryzacji światła; prowadzi to do utworzenia przestrzennie zmodulowanej struktury zwanej siatką dyfrakcyjną. Zmiany współczynnika absorpcji ($\Delta\alpha$) i współczynnika załamania światła (Δn) a także grubości (Δd) prowadzą do utworzenia siatek dyfrakcyjnych — odpowiednio, amplitudowej i fazowej w objętości polimeru oraz siatki reliefowej. Możliwość formowania siatek reliefowych (*Surface Relief Gratings*) jest wyjątkową właściwością

polimerów funkcjonalizowanych grupami azobenzenowymi [2, 4]; zjawisko to otwiera nowy kierunek rozwoju technik mikro- i nanostrukturalnych [5, 6].

Z zastosowaniem różnych warunków doświadczalnych można kształtować powierzchnię polimeru na drodze wytwarzania złożonych struktur o wymiarach nano- lub mikrometrów. Powstałe dzięki temu pofałdowanie powierzchni jest wynikiem makroskopowej migracji łańcucha polimerowego z przyłączoną grupą azobenzenową [7, 8]. Przyczyną takiej migracji jest przemieszczanie się grup azobenzenowych z obszarów interferencji konstruktywnej do miejsc interferencji destruktywnej, zachodzące na skutek wielokrotnych cykli reakcji fotoizomeryzacji. Siatka dyfrakcyjna stanowiąca zapis wzoru interferencyjnego może być traktowana jako najprostszyp przypadk hologramu, natomiast jeden z jej rodzajów — siatka reliefowa — także jako przykład najprostszej struktury fotonicznej. W związku z tym, na drodze badania zdolności polimeru do tworzenia w nim siatek dyfrakcyjnych, można oszacować jego przydatność w zastosowaniach zarówno do holograficznego zapisu informacji, jak i w urządzeniach fotonicznych.

Niniejsze opracowanie przedstawia sumaryczne wyniki prowadzonych przez nasz zespół systematycznych badań, wybranej grupy polimerów (poliamidoimidów, PAI) odnoszących się do wpływu określonych elementów strukturalnych oraz warunków doświadczalnych na kinetykę holograficznego zapisu siatek dyfrakcyjnych a także na możliwość tworzenia takich siatek powierzchniowych w ocenianych materiałach [9—11].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem naszych badań były poliimidy zawierające wiązania amidowe (wprowadzone w celu poprawy rozpuszczalności produktu) oraz podstawione pochodne azobenzenowe stanowiące grupy boczne polimeru. Cechą charakterystyczną badanych PAI jest sztywne połączenie polimeru z grupą azobenzenową dzięki temu, że jeden z jej pierścieni fenylenowych stanowi część łańcucha głównego. Taki sposób wprowadzenia chromoforu zapewnia stabilność fotoindukowanych zjawisk, jednocześnie może jednak utrudniać izomeryzację. Budowę badanych polimerów wraz z odpowiednimi symbolami ilustruje schemat A.

Synteza, charakterystyka budowy chemicznej oraz właściwości fizykochemiczne funkcjonalizowanych PAI zawierają wcześniejsze nasze publikacje [9—12]. Tam również wstępnie omówiono kinetykę tworzenia siatek dyfrakcyjnych.

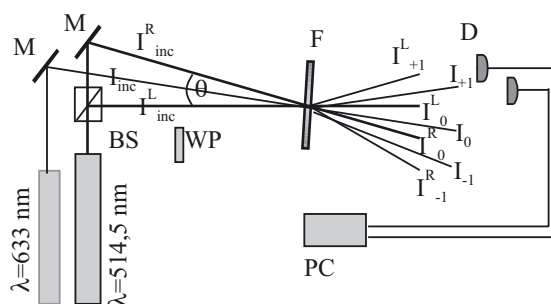
Otrzymywanie próbek do badań

Badane w niniejszej pracy folie PAI uzyskiwano wybierając określone objętości przesączonych przez filtr

membranowy (0,2 μm) 5-proc. roztworów polimerów w *N*-metylopirolidonie na mikroskopowe płytki szklane. Płytkę z naniesionym roztworem stopniowo ogrzewano od temperatury pokojowej do temp. 100 °C, którą utrzymywano w ciągu 3 h, a następnie, przez kolejną godzinę, płytkę wygrzewano w temp. 150 lub 200 °C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane w ten sposób warstwy charakteryzowały się bardzo dobrą jakością optyczną. Grubości omawianych powłok, mierzone za pomocą mikroskopu interferencyjnego (metoda Tolansky'iego) mieściły się w przedziale 0,96—3,90 μm .

Zapis siatek dyfrakcyjnych

Pomiar kinetyki zapisu siatek dyfrakcyjnych prowadzono w eksperymencie zdegenerowanego mieszania



Rys. 1. Schemat układu do zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM): M — lustro, BS — kostka światłodzielną, WP — płytka półfalowa $\lambda/2$, F — folia polimerowa, D — detektory, PC — komputer

Fig. 1. Scheme of the set for degenerate two wave mixing (DTWM): M — mirror, BS — beam splitter, WP — $\lambda/2$ wave plate, F — polymer film, D — detectors, PC — computer

dwóch fal — DTWM (Degenerate Two Wave Mixing), schematycznie pokazanego na rys. 1.

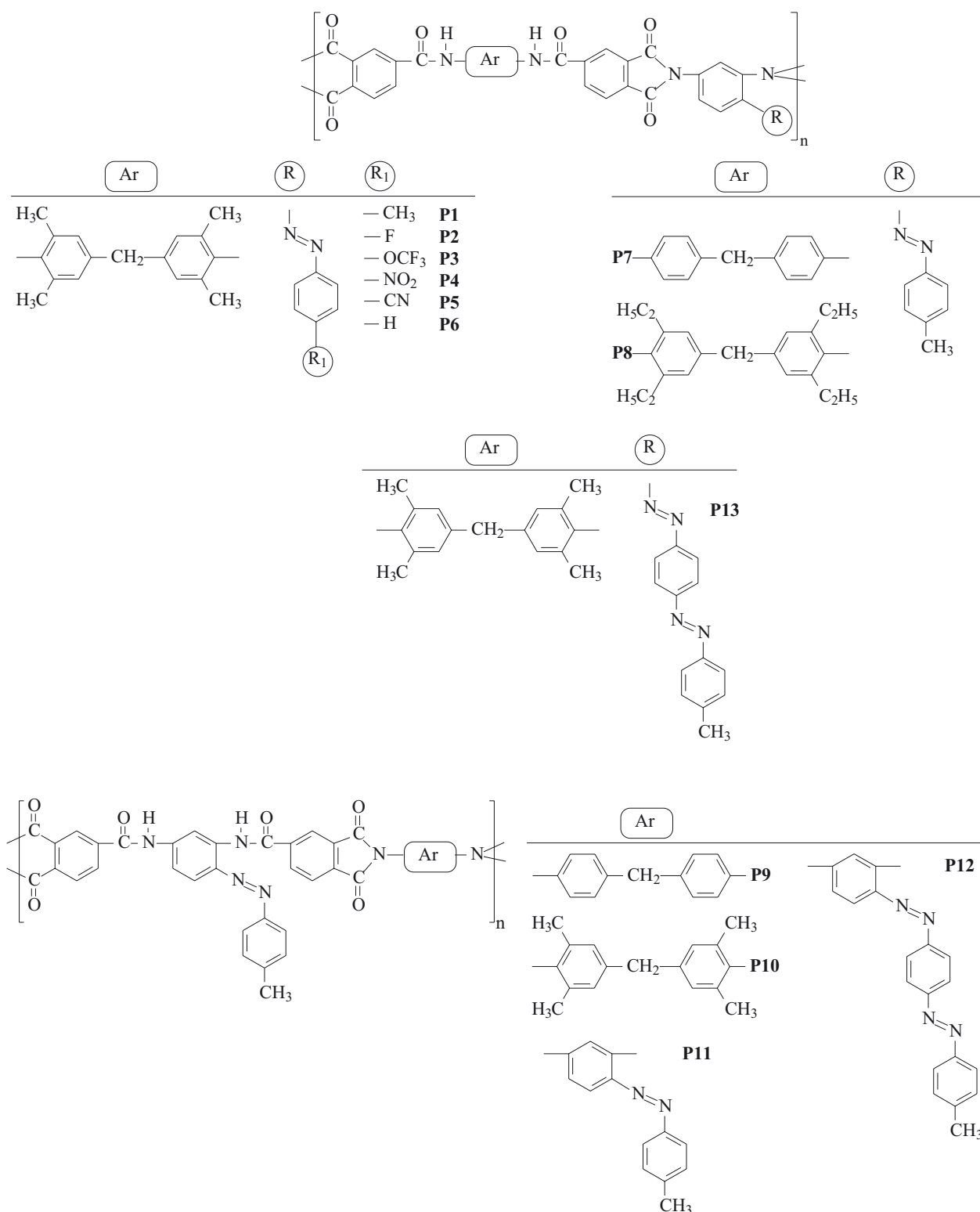
T a b e l a 1. Zmienne parametry eksperymentu DTWM w badaniach poliamidoimidów polimerów^{*)}

T a b l e 1. Variable parameters of DTWM experiments for polymers investigated^{*)}

Oznaczenie eksperymentu	λ , nm	$I_{inc}^R = I_{inc}^L$ mW/cm ²	θ , °	Λ , μm	Polimery
1	488	700	5	5,9	P1—P6
2	514,5	700	5	5,9	P1—P6
3	514,5	560	20 (24)	1,5 (1,2)	P1, P7—P13

^{*)} λ — długość linii lasera, $I_{inc}^R = I_{inc}^L$ — natężenie wiązek piszących, θ — kąt między wiązkami, Λ — period powstałej siatki [$\Lambda = \lambda / 2 \sin(\theta/2)$].

Warunki doświadczalne zastosowane do zapisu siatek dyfrakcyjnych w poszczególnych foliach polimero-



Schemat A. Budowa chemiczna badanych poliamidoimidów oraz ich symbole
 Scheme A. Chemical structures of polyamide imides investigated and their symbols

wych zestawiono w tabeli 1. Do zapisu wykorzystano tu dwie jakościowo różne konfiguracje liniowych polaryzacji wiązek laserowych, mianowicie *s-s* gdzie dwie wiązki odznaczają się równoległymi względem siebie polaryzacjami prostopadłymi do płaszczyzny padania — w takim przypadku powstają siatki natężeniowe —

oraz *s-p* kiedy to płaszczyzny polaryzacji obu wiązek są względem siebie ortogonalne a w wyniku ich interferencji powstają siatki polaryzacyjne. Proces tworzenia siatki monitorowano z wykorzystaniem dodatkowego źródła światła I_{inc} — laser He-Ne o długości fali 633 nm (eksperyment 3 wg tabeli 1).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W niniejszej pracy do modelowania fotoindukowanych efektów zastosowano zasady inżynierii molekularnej uwzględniając następujące czynniki: budowę chromoforu [obecność różnego rodzaju podstawników w grupie azobenzenowej — polimery **P1—P6** oraz pojedynczego lub podwójnego ugrupowania azowego ($-N=N-$) — polimery **P12** i **P13**], budowę łańcucha głównego (**P1**, **P7**, **P8**), sposób włączenia grupy azobenzenowej do makrocząsteczki PAI (**P7—P10**) (podstawnik boczny **P7** lub **P8** bądź fragment łańcucha głównego **P9** albo **P10**) a także udział chromoforu w polimerze (**P1**, **P11—P13**). Wybrane właściwości badanych polimerów zebrano w tabeli 2.

T a b e l a 2. Wybrane właściwości badanych poliamidoimidów [9—12]^{*)}

T a b l e 2. Selected properties of PAI investigated [9—12]^{*)}

Polimer	η_{red} dl/g	$\lambda_{maks.}$ nm		T_g °C	TGA ^{*)}	
		roztwór	folia		$T_{5\%}$ °C	$T_{10\%}$ °C
P1 [12]	0,18	339, 459	356, 441	—	360	430
P2 [12]	0,16	333, 457	337, 458	279	340	430
P3 [12]	0,22	333, 461	333, 461	278	350	400
P4 [12]	0,19	353, 504	353, 504	280	340	430
P5	0,12	347, 463	347, 463	253	—	—
P6	0,24	350, 450	352, 448	—	—	—
P7 [10]	0,16	338, 456	335, 456	268	350	460
P8 [10]	0,26	344, 458	344, 458	269	330	420
P9 [10]	0,20	334—407, 447	334—407, 448	—	336	424
P10 [10]	0,40	334—407, 447	334—407, 447	—	390	476
P11 [11]	0,27	350, 447	354, 456	—	258	389
P12 [11]	0,34	352, 448	352, 455	—	239	377
P13 [11]	0,24	431, 466	347, 469	—	300	383

^{*)} η_{red} (lepkość zredukowana): stężenie 0,2 g/100 ml *N*-metylopirolidonu, 25 °C; T_g — temperatura zeszklenia; TGA: atmosfera N_2 , szybkość grzania 10 °C/min., $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ — temperatura ubytku masy, odpowiednio, 5 % i 10 %.

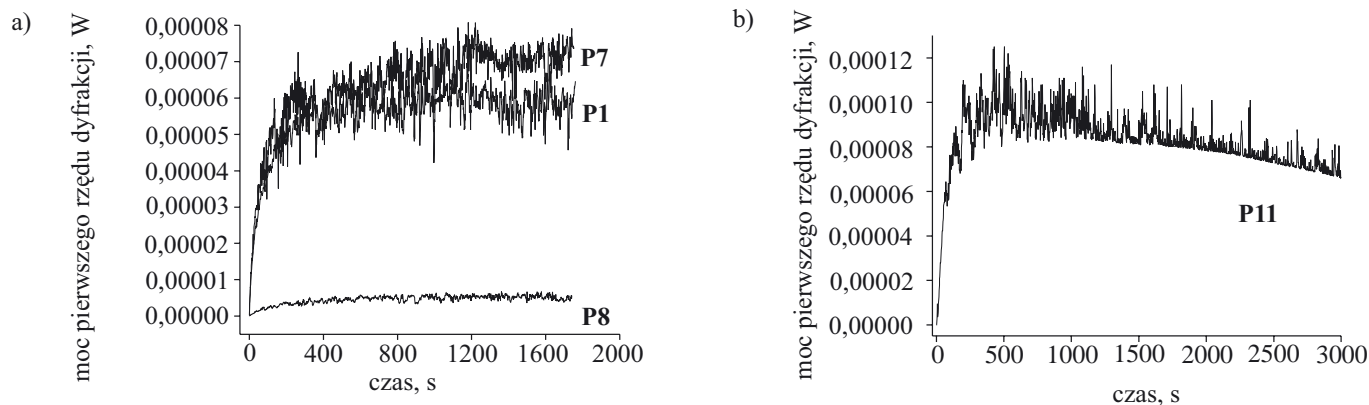
Holograficzny zapis siatek dyfrakcyjnych

Tworzenie się siatek dyfrakcyjnych w materiale fotochromowym jest procesem dynamicznym i badanie jego przebiegu jest możliwe dzięki przeprowadzeniu wspomnianego eksperymentu DTWM (por. rys. 1). W metodzie tej wiązka laserowa ulega podziałowi na kostce światłodzielną (BS) na dwie wiązki o jednakowych natężeniach ($I_{inc}^R = I_{inc}^L$) i polaryzacjach światła. Zastosowanie płytki półfalowej (WP) na drodze jednej z wiązek pozwala na zmianę jej polaryzacji o 90°, co umożliwi zapis siatek polaryzacyjnych w materiale. Wiązki są kierowane na folię polimerową (F), gdzie przecinają się pod kątem θ . Interferencja tych wiązek powoduje w materiale F wstawionym w obszar ich oddziaływania powstanie siatki dyfrakcyjnej, na której wiązki światła same się uginają w procesie tzw. samodyfrakcji. Pomiar zmiany mocy wiązki ugiętej w pierwsze rzędy dyfrakcji w funkcji czasu [$P_{1dyff}(t)$] umożliwia poznanie kinetyki zapisu siatek dyfrakcyjnych, czyli wyznaczenie stałych czasowych tworzenia siatek charakteryzujących dany materiał oraz oszacowanie wydajności dyfrakcji. Moc światła ugiętego w 1. rząd dyfrakcji jest sumą trzech składowych: dyfrakcji na siatkach absorpcyjnej, fazowej oraz reliefowej. Wydajność dyfrakcji (η) definiowana jest jako stosunek natężenia wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji (I_{+1}^L (gdzie $I_{+1}^L = P_{+1}^L / \pi \cdot r^2$, przy czym r — promień wiązki) do natężenia wiązki padającej I_{inc}^L (rys. 1). Natężenie wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji opisuje funkcja Bessela pierwszego rzędu (J_1) podniesiona do kwadratu [13]:

$$I_{+1} = I_{inc} J_1^2(\Delta\phi), \text{ czyli } \eta = I_{+1}^L / I_{inc}^L = J_1^2(\Delta\phi) \quad (1)$$

gdzie: $\Delta\phi$ — amplituda modulacji fazy generowanej w materiale zależna od długości fali padającej, zmiany współczynnika załamania światła oraz grubości materiału.

Rysunek 2 przedstawia przykłady wykresów dynamiki tworzenia siatek dyfrakcyjnych, czyli wyniki po-



Rys. 2. Kinetyka zapisu siatki dyfrakcyjnej w polimerach: (a) **P1**, **P7** i **P8** (konfiguracja polaryzacji wiązek typu *s-p*), (b) w polimerze **P11** (konfiguracja polaryzacji wiązek typu *s-s*)

Fig. 2. Kinetics of diffraction grating recording in polymers: (a) **P1**, **P7** and **P8** (configuration of *s-p* beam polarization) and (b) in **P11** polymer (configuration of *s-s* beam polarization)

miaru zmiany mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu w polimerach **P1**, **P7**, **P8** i **P11**.

Krzywe zapisu siatek polaryzacyjnych mają na ogół przebiegi typowe we wszystkich badanych PAI (**P1—P13**), mianowicie moc wiązki ugiętej w pierwsze rzędy dyfrakcji rośnie aż do osiągnięcia stanu nasycenia i następnie utrzymuje się na stałym poziomie (rys. 2a, konfiguracja ortogonalna *s-p*). Natomiast inny zapis ma miejsce w polimerach **P9**, **P10**, **P11** i **P13** w przypadku zastosowania równoległej konfiguracji polaryzacji (*s-s*) wiązek piszących (rys. 2b). W celu prześledzenia kinetyki tworzenia się siatki dyfrakcyjnej otrzymane zależności zmiany mocy wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji w funkcji czasu aproksymowano funkcją wykładniczą:

$$\sqrt{P_{\text{dyf}}(t)} = A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (2)$$

gdzie τ_1 i τ_2 — stałe czasowe dwóch procesów tworzenia się siatki [14], wartości A_1 i A_2 — wyznaczone arbitralnie względne udziały każdego z tych procesów.

W powyższym równaniu wartość τ_1 dotyczy procesów zachodzących w materiale zaraz po włączeniu światła (czyli zmian przestrzennych współczynnika załamania i absorpcji światła), natomiast τ_2 (składowa wolniejsza) opisuje szybkość ustalania się pewnego stanu w układzie, który powstaje po dłuższym czasie naświetlania, np. tworzenia się siatek powierzchniowych.

T a b e l a 3. Przybliżone stałe czasowe tworzenia się siatek dyfrakcyjnych (τ_1 , τ_2) oraz wydajności dyfrakcji (η_{s-s} i η_{s-p}) w polimerach **P1—P6**: polaryzacja *s-s* i długość fali 488 nm (eksperyment 1 wg tabeli 1) oraz 514,5 nm (eksperyment 2), polaryzacja *s-p* i długość fali 514,5 nm (eksperyment 1)

T a b l e 3. Approximate time-constants of diffraction gratings' formation (τ_1 , τ_2) and diffraction efficiency (η_{s-s} and η_{s-p}) for **P1—P6** polymers; *s-s* polarization, wavelength 488 nm (experiment 1 according to Table 1); *s-p* polarization, wavelength 514.5 nm (experiment 2); *s-p* polarization, wavelength 514.5 nm (experiment 1)

Polimer	<i>s-s</i>						<i>s-p</i>		
	488, nm			514,5, nm			514,5, nm		
	τ_1 , s	τ_2 , s	η_{s-s} , %	τ_1 , s	τ_2 , s	η_{s-s} , %	τ_1 , s	τ_2 , s	η_{s-p} , %
P 1	8	93	0,02	—	78	0,01	2	99	0,08
P 2	76	543	0,16	33	736	0,24	61	1872	0,20
P 3	22	220	0,12	20	188	0,11	15	265	0,06
P 4	16	186	0,24	10	85	0,25	10	185	0,14
P 5	—	—	—	120	1027	0,03	11	617	0,09
P 6	—	—	—	<1	8	0,008	2	52	0,12

Należy pokreślić, iż zależność szybkości zapisu od grubości folii może być pominięta w odniesieniu do stosunkowo grubych próbek (>0,5 μm) [16]. Badane przez nas folie polimerowe charakteryzują się, jak już wspomniano, grubością w przedziale 0,96—3,90 μm , a więc różnice w kinetyce zapisu wynikają w tym przypadku przede wszystkim z budowy polimeru. Uzyskane z do-

pasowania stałe czasowe zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz maksymalne wydajności dyfrakcji w PAI różniących się podstawnikiem w grupie azobenzenowej (**P1—P6**) zestawiono w tabeli 3.

Jak widać, polimery wykazują dwuwykładniczą funkcję narostu siatki; wyjątkiem jest tu **P1**, w przypadku którego kinetykę formowania się siatki lepiej opisuje funkcja jednowykładnicza. Można tu zauważyć wpływ zarówno warunków prowadzenia doświadczenia, jak i budowy polimerów na szybkość tworzenia się siatek dyfrakcyjnych. Zastosowanie dłuższej fali (514,5 nm) powodowało skrócenie czasu zapisu siatki natężeniowej z zachowaniem zbliżonej wydajności dyfrakcji; wyjątek stanowił polimer **P2** z grupą azobenzenową podstawioną fluorem.

Na kinetykę zapisu siatek wpływa również typ konfiguracji polaryzacji wiązek piszących; mianowicie, czas wybudowywania się siatek (τ_2) w warunkach polaryzacji *s-p* jest dłuższy niż w polaryzacji *s-s* w odniesieniu do większości badanych polimerów. Najszybsze zapisy siatek dyfrakcyjnych zaobserwowano w przypadku polimerów z podstawnikami niepolarnymi $-\text{CH}_3$ (**P1**) i $-\text{H}$ (**P6**).

Po przeanalizowaniu wyników, do dalszych badań wpływu wybranych elementów strukturalnych na kinetykę tworzenia siatek dyfrakcyjnych wytypowano polimery, w których podstawnikiem w grupie azobenzenowej jest grupa $-\text{CH}_3$ (**P1**, **P7—P13**) a do zapisu zastosowano długość fali 514,5 nm. W tabeli 4 zebrano stałe czasowe tworzenia się siatek dyfrakcyjnych oraz wydajności dyfrakcji w tych polimerach.

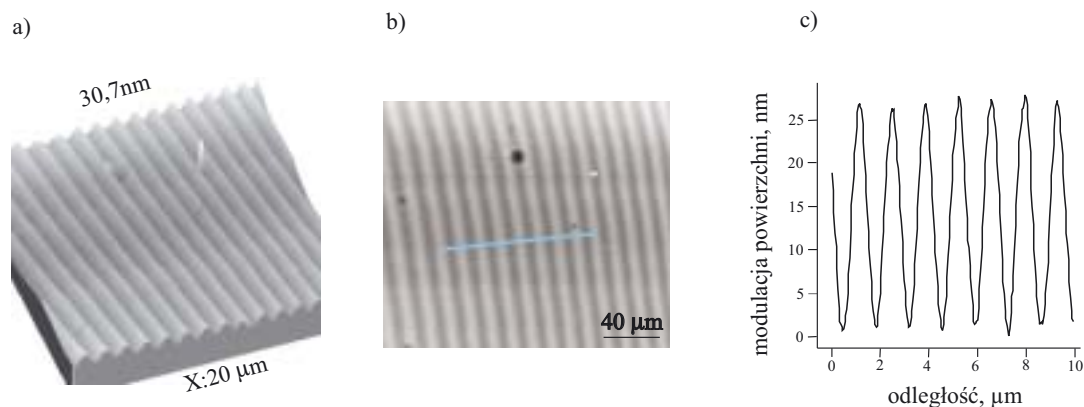
T a b e l a 4. Stałe czasowe zapisu siatek dyfrakcyjnych oraz wydajność dyfrakcji w polimerach **P1** i **P7—P13** (eksperyment 3 w tabeli 1, $\lambda = 514,5$ nm)

T a b l e 4. Approximate time-constants of diffraction grating recording and diffraction efficiency for **P1** and **P7—P13** polymers (experiment 3 in Table 1, $\lambda = 514.5$ nm)

Polimer	<i>s-s</i>			<i>s-p</i>		
	τ_1 , s	τ_2 , s	η_{s-s} , %	τ_1 , s	τ_2 , s	η_{s-p} , %
P 1	17	146	0,29	11	129	0,65
P 7	14	640	0,32	22	418	0,82
P 8	—	—	0,02	27	281	0,06
P 9	84 ^{*)}	—	1,07	200	576	1,97
P 10	14 ^{*)}	—	0,14	12	120	0,59
P 11	—	—	1,10	26	234	3,60
P 12	25	669	0,92	26	314	1,30
P 13	117 ^{*)}	—	0,02	5	242	0,03

^{*)} Dopasowywano wyłącznie pierwszy etap powstawania siatki dyfrakcyjnej.

Można zauważyć różnicę w dynamice tworzenia siatek natężeniowych. W przypadku polimerów **P1** i **P7**, z grupami azobenzenowymi znajdującymi się między pierścieniami imidowymi krzywe narostu siatki są aproksymowane funkcją dwuwykładniczą, której nie można



Rys. 3. Zdjęcia AFM powierzchni folii z polimeru **P1** (eksperyment 3 w tabeli 1): (a) obraz trójwymiarowy siatki, (b) siatka reliefowa, (c) profil siatki reliefowej

Fig. 3. AFM images of **P1** polymer film surface (experiment 3): (a) three-dimensional view of grating, (b) relief grating, (c) relief grating profile

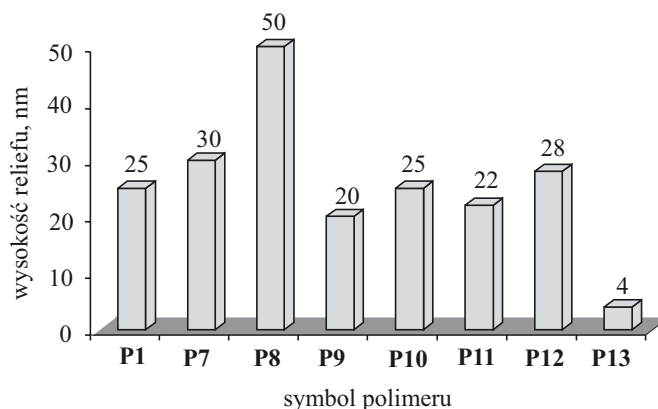
zastosować do wyznaczenia stałych czasowych polimerów **P9** i **P10**, z grupami azobenzenowymi między wiązaniami amidowymi. W tych dwu ostatnich polimerach podczas procesu zapisu siatki dyfrakcyjnej wydajność dyfrakcji, po osiągnięciu maksimum wykazuje tendencje do zmniejszania się. Podobny typ zapisu obserwuje się w odniesieniu do polimerów zawierających grupy azobenzenowe między wiązaniami amidowymi i imidowymi (**P10**, **P11**, **P13**, z wyjątkiem **P12**). Spadek wydajności dyfrakcji może być wynikiem zmiennego w czasie przesunięcia fazowego między siatką fazową a siatką reliefową [16]. Jeżeli występuje przesunięcie fazy między dwiema siatkami, wtedy proces tworzenia siatki powierzchniowej może prowadzić do częściowego mazania siatki fazowej, w następstwie czego powinna zmniejszać się wydajność dyfrakcji po dłuższym naswietlaniu.

Wprowadzenie chromoforu z układem dwóch sąsiadujących wiązań azowych (wartość $\tau_{2, s-s}$ polimeru **P12** oraz wartość $\tau_{1, s-s}$ polimeru **P13**) przedłużyło czas zapisu siatek w stosunku do czasu ich zapisu w polimerach z jedną grupą $-N=N-$. W przypadku obecności dwóch grup azowych w chromoforze, do ułożenia cząsteczek prostopadle do płaszczyzny światła padającego jest prawdopodobnie potrzebna większa liczba cykli fotoizomeryzacji, wskutek czego przedłuża się czas tworzenia siatki. W serii polimerów **P1**, **P7–P13** wydajność dyfrakcji oraz szybkość zapisu siatek polaryzacyjnych jest większa i zapis jest szybszy niż siatek nateżeniowych (ze względu na budowę chemiczną takie porównanie jest możliwe jedynie w odniesieniu do polimerów **P1**, **P7** i **P12**). Najkrótszy czas potrzebny do utworzenia siatki, w warunkach obu typów konfiguracji polaryzacji wiązek laserowych obserwuje się w polimerach o najmniejszym udziale chromoforu i zawierających podstawniki metylowe w łańcuchu głównym (**P1** i **P10**). Wraz ze zwiększaniem zawartości grup azobenzenowych (**P1** i **P13** oraz **P11** i **P12**), następuje przedłużenie czasów powstawania siatek polaryzacyjnych.

Topografia powierzchni

Topografia powierzchni folii poliamidoimidowych (**P1**, **P7–P13**), po zapisaniu w nich siatek dyfrakcyjnych, oceniano za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (aparat TMX 2000, temperatura pokojowa). We wszystkich tych polimerach tworzą się siatki reliefowe różniące się głębokością modulacji powierzchni. Rysunek 3 przedstawia przykład zdjęcia AFM powierzchni folii z polimeru **P1**.

Możliwość tworzenia siatek powierzchniowych zależy od konfiguracji polaryzacji światła padającego [4, 17]. Siatki dyfrakcyjne utworzone w badanych foliach z zastosowaniem konfiguracji *s-p* wykazują bardzo słabą modulację powierzchni (rzędu kilku nanometrów) oraz period siatki $\Lambda/2$. Natomiast siatki reliefowe powstałe z wykorzystaniem konfiguracji *s-s* charakteryzują się regularną, sinusoidalną modulacją powierzchni a period otrzymanych struktur wynosi 1,2–1,5 μm , w zależności od wartości kąta θ interferujących wiązek światła. Am-



Rys. 4. Wysokość reliefu siatki otrzymanej w polimerach **P1** i **P7–P13** z zastosowaniem konfiguracji polaryzacji wiązek typu *s-s*

Fig. 4. Relief heights of gratings obtained at configuration of *s-s* beam polarization in **P1** and **P7–P13** polymers

plituda modulacji powierzchni ocenianych folii mieściła się w przedziale 4–50 nm (rys. 4).

Oceniane polimery — z wyjątkiem P8 i P13 — wykazują zbliżoną głębokość modulacji powierzchni wynoszącą ok. 30 nm. Najmniejszą modulacją powierzchni odznaczał się polimer P13 zawierający jedynie chromofor z układem dwóch sąsiadujących wiązań azowych, co oznacza, że zastosowanie tego rodzaju chromoforu w funkcjonalizowanych PAI jest najmniej korzystne w procesie wydajnego tworzenia siatek powierzchniowych.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski dotyczące wpływu badanych elementów struktury funkcjonalizowanych poliamidomidów na kinetykę zapisu siatki dyfrakcyjnej:

— na przyspieszenie procesu tworzenia się siatki dyfrakcyjnej w PAI wpływa obecność w chromoforze podstawników niepolarnych oraz jednego wiązania azowego a także grup metylowych w łańcuchu głównym polimeru;

— wzrost wydajności dyfrakcji można uzyskać zwiększając udział chromoforu na drodze wprowadzenia do meru polimeru dwóch indywidualnych grup azobenzenowych;

— cenną właściwością badanych polimerów jest łatwość tworzenia w nich siatek reliefowych, co jest szczególnie istotne w wielu zastosowaniach w dziedzinach nanotechnologii i fotoniki.

Autorka dziękuje prof. A. Miniewiczowi i mgr A. Sobolewskiej za pomiar zapisu siatek holograficznych i owocną dyskusję. Fragment pracy stanowi część projektu Nr N205 037 31/1700 finansowanego przez MNiSW.

LITERATURA

1. Wu Y., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 2004, **37**, 6090.
2. Natansohn A., Rochon P.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 4139.
3. Yesodha S. K., Pillai Ch. K. S., Tsutsumi N.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 45.
4. Viswanathan N. K., Kim D. Y., Bian Sh., Williams J., Lui W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S. K.: *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1941.
5. Yang K., Yang S., Kumar J.: *J. Phys. Rev. B* 2006, **73**, 165204.
6. Cho Y. H., Shin Ch. W., Kim N., Kim B. K., Kawakami Y.: *Chem. Mater.* 2005, **17**, 6263.
7. Zhao Y.: *Pure Appl. Chem.* 2004, **76**, 1499.
8. Yager K. G., Barrett Ch. J.: *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 2001, **5**, 487.
9. Sobolewska A., Kusto J., Miniewicz A., Schab-Balcerzak E., Grabiec E., Sęk D.: „Prace Naukowe Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, Seria: Fizyka”, tom VI-VII, 2005, str. 385.
10. Schab-Balcerzak E., Sobolewska A., Miniewicz A., Jurusik J., Jarzabek B.: *Polym. J.* 2007, **39**, 659.
11. Schab-Balcerzak E., Sobolewska A., Miniewicz A., Jurusik J.: *Polym. Eng. Sci.* 2008, w druku.
12. Schab-Balcerzak E., Sapich B., Stumpe J.: *Polymer* 2005, **46**, 49.
13. Eichler H. J., Guenter P., Pohl D. W.: „Laser-Induced Dynamic Gratings”; Springer-Verlag; Berlin, 1986.
14. Ho M. S., Natansohn A., Rochon P.: *Macromolecules* 1995, **28**, 6124.
15. Fukuda T., Matsuda H., Shiraga T., Kimura T., Kato M., Viswanathan N. K., Kumar J., Tripathy S. K.: *Macromolecules* 2000, **33**, 4220.
16. Sobolewska A., Miniewicz A.: *J. Phys. Chem. B.* 2007, **111**, 1536.
17. Lagugne Labarthe F., Buffeteau T., Sourisseau C.: *J. Appl. Phys.* 2001, **7**, 3149.

Otrzymano 22 VI 2007 r.