

ПРОЦЕССЫ ЗАПИСИ И УСИЛЕНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФЕНАНТРЕНХИНОН

Д.Н. Мармыш, А.И. Станкевич, В.В. Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, тел. +375 17 2095511, moqilny@bsu.by

Отмечено несоответствие расчетных и экспериментальных величин амплитуды модуляции показателя преломления и коэффициента диффузионного усиления фазовых голографических решеток в стеклообразных полимерных слоях, содержащих фенантренхинон. С целью выявления возможных причин несоответствия измерена степень фотоприсоединения молекул ФХ и исследованы процессы преобразования фазовых отражательных голограмм при термической обработке. Высказано предположение о деформации экспонированного материала как причине существенного превышения расчетных значений амплитуды модуляции показателя преломления над экспериментальными.

Введение

Взаимодействие оптического излучения с фоточувствительными полимерными материалами не только изменяет их химический состав, но и переводит среды в неравновесное состояние. Последующая релаксация неравновесности во многих случаях определяет свойства записанного изображения. Иницирированная фотореакциями диффузия компонентов находит применение в качестве процесса, приводящего к эффективному постэкспозиционному усилению фазовых голограмм. Известным типом фазовых регистрирующих сред с диффузионным усилением являются композиции полиметилметакрилата (ПММА) и фенантренхинона (ФХ) [1]. При высокой концентрации ФХ они позволяют записывать высокоэффективные пропускающие и отражательные голограммы даже в слоях относительно небольшой толщины. Однако предсказываемые теоретической оценкой предельные параметры записи далеко не достигнуты в этих средах. С целью выявления факторов, ограничивающих эффективность записи, в настоящей работе рассматриваются степень фотоприсоединения ФХ к ПММА в процессе оптической записи и постэкспозиционная динамика параметров объемных отражательных решеток.

Принцип записи и усиление голографических решеток (ФГР)

Запись ФГР осуществляется при помещении регистрирующего слоя в световое поле, сформированное двумя интерферирующими пучками. Распределение интенсивности света в слое при этом имеет синусоидальную форму. В процессе записи голографической решетки в слое формируется синусоидальное распределение концентрации присоединенного фотопродукта и противофазное ему распределение подвижных молекул. В отсутствие побочных реакций второе распределение образуют лишь молекулы непрореагировавшего ФХ. Величина амплитуды модуляции показателя преломления Δn_0 в этом случае определяется выражением, следующим из формулы Лорентц-Лоренца [2]:

$$\Delta n_0 = \frac{(n^2 + 2)^2 (\Delta c_p \cdot R_p - \Delta c_{pq} \cdot R_{pq})}{6n} \quad (1)$$

где n – средний показатель преломления, Δc_{pq}^0 – амплитуда модуляции концентрации ФХ, R_p , R_{pq} – молярные рефракции фотопродукта и ФХ соответственно.

В постэкспозиционный период преобразование решетки определяется диффузионными процессами. Благодаря тому, что фотопродукт присоединен к звеньям макромолекул, он обладает значительно меньшей подвижностью, чем непрореагировавший ФХ. Диффузия ведет к деградации распределения ФХ в слое. Амплитуды модуляции его концентрации при этом описывается выражением [2]:

$$\Delta c_{pq} = \Delta c_{pq}^0 \cdot e^{-\gamma t} \quad (2)$$

где $\gamma = 4\pi^2 D d^{-2}$, d – период решетки, D – коэффициент диффузии.

Вместе с деградацией модулированного распределения ФХ растет Δn . Ее конечная величина Δn_e определяется выражением:

$$\Delta n_e = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta c_p R_p}{6n} \quad (3)$$

а коэффициент усиления ФГР задается формулой:

$$M = \frac{|\Delta n_e|}{|\Delta n_0|} = \frac{\Delta c_p R_p}{\Delta c_p \cdot R_p - \Delta c_{pq}^0 \cdot R_{pq}} \quad (4)$$

В случае 100 % фотоприсоединения справедливо выражение $\Delta c_{pq}^0 = \Delta c_p$ и коэффициент усиления, согласно (4), будет определяться лишь величинами рефракций фотопродукта и ФХ. Их значения, полученные из оценок по рефракциям связей [3], $R_p=62,9$, $R_{pq}=59,3$ см³/моль дают расчетный коэффициент усиления $M=18$. Величина Δn_e при используемой концентрации ФХ $3,7 \cdot 10^4$ моль/см³ и при условии, что модуляция концентрации фотопродукта равна половине начальной концентрации ФХ, согласно (3) должна составлять $\approx 2 \cdot 10^{-2}$. Определенный в экспериментах коэффициент усиления $M=3+8$, а Δn_e не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ [4]. Наблюдаемое расхождение рассчитанных и экспериментальных величин может быть вызвано неэффективным присоединением ФХ к полимерной матрице. Для проверки этого пред-

положения была проведена количественная оценка степени фотоприсоединения ФХ к ПММА.

Оценка степени присоединения ФХ

Для приготовления 100 мкм полимерной пленки с ФХ использовали 10%-ный раствор ПММА с добавлением 3 мол.% ФХ от количества полимера. Раствор наносили на стеклянную подложку, высушивали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы.

Полимерную пленку отделяли от подложки и разрезали на образцы массой ~ 10 мг. Образцы экспонировали расширенным пучком аргонового лазера на длине волны $\lambda=514,5$ нм. Для определения степени фотоприсоединения контрольный и экспонированный образцы разрезали на две части. Меньшую часть (2,5-3 мг) растворяли в диоксане, доводя концентрацию до стандартной (1мг/мл в пересчете на полимер). Спектры электронного поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M40". Оставшуюся большую часть пленок подвергали экстракции метанолом, который растворяет низкомолекулярные компоненты, но не растворяет полимер. Экстракцию проводили в экстракторе Сокслета в течение 60-80 минут, экстрагированную пленку высушивали и растворяли в диоксане, доводя концентрацию раствора до стандартной. Для обоих растворов записывали спектры электронного поглощения. Мы экспериментально проверили, остается ли ФХ в 100 мкм слое ПММА после описанной выше процедуры экстракции. Для неэкспонированного образца по электронным спектрам поглощения раствора экстрагированной пленки и экстракта было установлено, что весь ФХ переходит в экстракт. Такая же картина наблюдалась и для экспонированных образцов. На рис.1 приведены спектр электронного поглощения раствора неэкстрагированной пленки (кривая 1), который в пределах ошибки измерения представляет собой сумму спектров электронного поглощения экстракта (кривая 2) и раствора экстрагированной пленки (кривая 3). Из него видно, что в экстрагированной пленке практически отсутствует ФХ. Напротив, экстракт содержит в основном ФХ. Так как в спектральной области 22000-26000 см^{-1} поглощает только ФХ, то его концентрацию можно определить как для обычной однокомпонентной системы. В более коротковолновой области поглощает ФХ, продукт его присоединения к ПММА, а также низкомолекулярные продукты фотовосстановления ФХ, например, на молекулах остаточного растворителя. Вычитая из спектра экстракта спектральный вклад ФХ с учетом его концентрации, можно получить спектр фотовосстановленных продуктов, перешедших в раствор. На рис.1 приведен такой разностный спектр (кривая 4). Сравнение кривых 3 и 4 указывает на их близкое сходство, что позволяет упростить решение системы уравнений для концентраций веществ. По спектру экстрагированной пленки определяется концентрация ФХ, присоединенного к полимеру, по спектру экстракта – концентрация оставшегося ФХ и низкомолекулярных

продуктов фотовосстановления. Определенная таким образом концентрация ФХ совпадает с его концентрацией, рассчитанной по спектральной области 22000-26000 см^{-1} , что подтверждает допустимость такой расчетной процедуры. Для более надежной оценки степени фотоприсоединения ФХ к полимеру были исследованы образцы композиций ФХ в ПММА для пяти разных экспозиций. Оказалось, что во всех случаях рассчитанная степень фотоприсоединения ФХ близка к 100% (в среднем $95,0 \pm 2,8$).

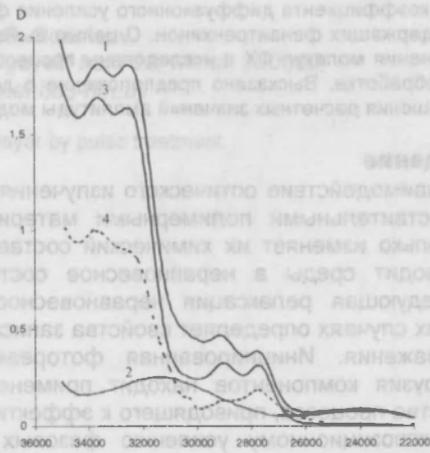


Рис.1. Спектры электронного поглощения растворов экспонированного образца с ФХ (1) и его составных частей: экстракт (2), экстрагированная пленка (3), экстрагированный фотовосстановленный продукт (4, двенадцатикратное увеличение).

Отражательные решетки

Несоответствие расчетных и экспериментальных величин M и Δl_e при высокой степени присоединения ФХ указывает на наличие других релаксационных процессов, протекающих одновременно с диффузией ФХ. Действительно, проведенная расчетная оценка M и Δl_e предполагала, что средняя плотность материала при термическом отжиге записанных решеток неизменна. Однако это условие может быть нарушено неоднородной деформацией периодической структуры. Можно ожидать, что такие деформации наиболее существенно изменяют параметры отражательных ФГР. Известно, что полуширина контура их угловой селективности чувствительна к изменениям модуляции показателя преломления по толщине регистрирующего слоя, а сдвиг максимума контура связан с изменением периода решетки вследствие усадки или расширения [5].

Для записи отражательных голографических решеток использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. После записи образцы подвергались термической обработке при температуре 60°C, в процессе которой осуществлялось слежение за дифракционной эффективностью (ДЭ) голографических решеток на длине волны He-Ne лазера ($\lambda=633$ нм). ДЭ определялась как отношение интенсивностей дифрагированного и падающего пучков. Из измеренных

значений ДЭ по формуле для отражательных решеток рассчитывалась амплитуда модуляции показателя преломления Δn . Также измерялась зависимость интенсивности дифрагированного пучка от угла падения зондирующего пучка α на поверхность слоя.

Измерения контура угловой селективности показали, что в процессе термической обработки полуширина контура существенно не изменяется, но происходит его смещение. На рис.2 представлено отклонение угла α_{\max} (максимальная ДЭ) от начального значения непосредственно после записи во время отжига. Угол α_{\max} соответствует максимальной ДЭ. Непосредственно после записи α_{\max} увеличивался, после чего наблюдалось его монотонное уменьшение. Увеличение и уменьшение α_{\max} происходило на фоне роста Δn (рис.2, кривая 2).

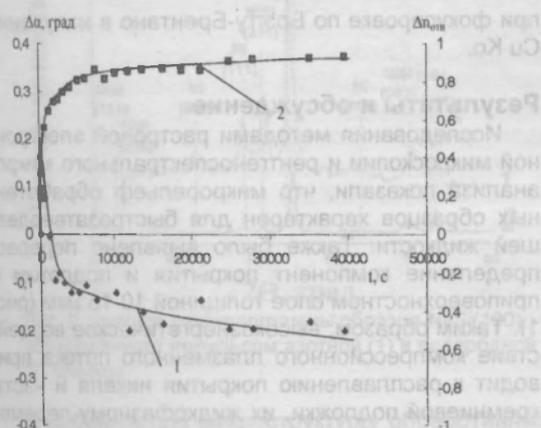


Рис.2. Зависимость $\Delta\alpha$ (1) и Δn (2) от времени отжига при температуре 60°C. Толщина регистрирующего слоя 100 мкм, период решетки $d=0,24$ мкм, экспозиция при записи $H=5$ Дж/см².

Постоянство полуширины контура угловой селективности указывает на то, что релаксационные процессы протекают однородно по толщине слоя. Легко показать, что угол α_{\max} связан с параметрами решетки следующим выражением:

$$\alpha_{\max} = \arcsin \sqrt{n^2 - \left(\frac{\lambda}{2 \cdot d}\right)^2} \quad (5)$$

где λ – длина волны зондирующего излучения. Согласно последнему выражению α_{\max} зависит от среднего показателя преломления слоя и периода голографической решетки. Изменение угла α_{\max} свидетельствует о том, что в процессе термической обработки происходит изменение одного или обоих параметров. Согласно (5) качественное объяснение кривой 1, рис.2 может дать усадка слоя на начальном этапе, сменяющаяся затем его расширением. Действительно мы наблюдали образование поверхностных рельефов после экспонирования полимерного слоя, содержащего ФХ, однородным излучением. Разница толщин между экспонированной и неэкспонированной областями свидетельствовала о незначительной первоначальной усадке экспонированного материала и его расширении при дальнейшей термической обработке.

На основе имеющихся экспериментальных данных можно представить, что изменение угла α_{\max} обусловлено сначала сжатием, а потом расширением в первую очередь слоев решетки, соответствующих максимумам интерференционной картины. Тогда рост локальной плотности в них на начальном этапе термической обработки должен усиливать диффузионный эффект и приводить к избыточной величине Δn . Последующее же расширение экспонированного материала, создающее отрицательный вклад в Δn , может послужить фактором, ограничивающим достижимую амплитуду модуляции показателя преломления и величину коэффициента диффузионного усиления.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований/

Список литературы

1. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70, № 4. – С. 864.
2. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Опт. и спектр. – 1997. – Т. 83, № 5. – С. 832.
3. Химическая энциклопедия – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – Т.4. – С.266.
4. U. V. Mahilny, D. N. Marmysh and others. // Appl. Phys B: Lasers and Optics – 2006 – V. 82, № 2. – P. 299.
5. У.Ф. Пен, М.Ю. Родионов, В.В. Шелковников // Оптический журнал – 2006. – Т. 73, №7. – С. 60.

RECORDING AND AMPLIFICATION PROCESSES OF PHASE HOLOGRAPHIC GRATINGS IN GLASS-LIKE POLYMETHYLMETHACRYLATE CONTAINING PHENANTHRENEQUINONE

Dzianis Marmysh, Alexander Stankevich, Uladzimir Mahilny

Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus

Phone +375 17 2095511, mogilny@bsu.by

Inconsistency between calculated and experimental values of refraction index modulation amplitude and amplification coefficient of phase holographic gratings in glassy polymer layers containing phenanthrenequinone was marked. To reveal possible reason of this discrepancy a photoaddition efficiency of phenanthrenequinone molecules was measured and the processes of the phase reflective holograms transformation under thermal treatment were studied. Deformations of the exposed material are supposed to be possible reason of calculated parameters exceeding over experimental ones.